Konformationsanalyse an tetrabenzokondensierten Zwölfringverbindungen mit Hilfe von Röntgenstrukturbestimmung und Force-Field-Berechnungen

von

Ute Voll geb. Bergander

aus

Ostrowo/Warthegau

1975

1076 m 5 7

Konformationsanalyse an tetrabenzokondensierten Zwölfringverbindungen mit Hilfe von Röntgenstrukturbestimmung und Force-Field-Berechnungen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Ute Voll geb. Bergander
aus
Ostrowo/Warthegau

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	15.7.1975
Vorsitzender der kommissarischen Promotionskommission	Prof. Dr. H. Behrens
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H. Burzlaff
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-J. Bestmann

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juli 1972 bis zum Mai 1975 in den Instituten für Kristallographie und Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn Prof. Dr. H. Burzlaff danke ich herzlich für die vielfachen Anregungen und die ständige Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Bestmann möchte ich für das große Interesse an dieser Arbeit und die Unterstützung durch wertvolle Diskussionen danken.

Herrn Prof. Dr. P.v.R. Schleyer danke ich für die freundliche Oberlassung des STRAIN-Programms.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. M. Gomm für die Diffraktometermessungen, bei Herrn Dr. P. Hoffmann und den Mitarbeitern der Informatikrechnerabteilung für die Betreuung der Rechnungen sowie Oberlassung der Rechenzeit.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes bin ich für die Gewährung eines Stipendiums während des Studiums und der Zeit der Durchführung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung 1

II. Monocyclische Zwölfringverbindungen 2
1. Darstellungsmethoden für zwölfgliedrige Ringe 2
1.1. Darstellung von Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecanen 2
2. Konformationen zwölfgliedriger Ringe 3
2.1. Konformationen der Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecane 4
2.2. Atropisomerie der Konformeren 7
2.3. Zuordnung der Spektren 8

III. Röntgenstrukturanalyse 10
1. Meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans 10
1.1. Raumgruppenbestimmung und Datensammlung 10
1.2. Strukturbestimmung mit dem Programmsystem CRYSTAN und Strukturverfeinerung 11
1.3. Strukturbeschreibung 12
2. Racemat des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans 15
2.1. Raumgruppenbestimmung und Datensammlung 15
2.2. Strukturbestimmung und Verfeinerung 15
2.3. Strukturbeschreibung 16
3. Vergleichende Molekülbeschreibung 18

IV. Konformationsanalyse auf theoretischem Wege 27
1. Theoretisch-rechnerische Verfahren der Konformationsanalyse 27
2. Konzept der Force-Field-Methoden 28
2.1. Parametrisierung der Funktionen 31
2.2. Minimierung 32
2.3. Beschreibung des verwendeten STRAIN-Programms 34
2.4. Anwendungsbereich der Molecular-Mechanics-Berechnungen 37
3. Force-Field-Berechnungen für konjugierte Systeme 37
3.1. Biphenyl als Testbeispiel (mit Tab. 1) 41
3.2. Anwendung des erweiterten STRAIN-Programms auf Tetrabenzo-cyclo-dodecane und -dodecene 44

V. Vergleich der Methoden Röntgenstrukturanalyse/Force-Field-Berechnungen 53

VI. Zusammenfassung 54

Anhang

Tabelle 2 Funktionen und Parameter des STRAIN-Programms 56
Tabelle 3 Koordinaten und Temperaturfaktoren der meso-Form 58
Tabelle 4 Koordinaten und Temperaturfaktoren des Racemats 61
Tabelle 5 und 6 "Besten Ebenen" der Konformeren 64
Tabelle 7 Gemessene und beobachtete Strukturfaktoren der meso-Form 65
Tabelle 8 Gemessene und beobachtete Strukturfaktoren des Racemats 72

Literaturverzeichnis 80

I. Einleitung

Mittlere Kohlenstoffringe besitzen bezüglich ihrer räumlichen Anordnung eine große Anzahl von Freiheitsgraden, so daß ihre bevorzugte, d.h. energieärmste Konformation auch mit Hilfe von Modellen nicht ohne Weiteres bestimmt werden kann.

Zwei Verfahren der Konformationsanalyse sollten in dieser Arbeit einander gegenübergestellt werden:
eine experimentelle Methode, die Röntgenstrukturanalyse und ein theoretisch-rechnerisches Verfahren, die Force-Field-Methode.

Von zwei Konformeren des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans, die zueinander diastereoisomer sind, war die Struktur aufzuklären, um deren spektroskopisches und reaktives Verhalten interpretieren zu können. Weitere Anordnungen des Moleküls, die auf Grund von Modellbetrachtungen eine energiearme Konformation darstellen sollten, waren auf theoretischem Wege zu untersuchen.

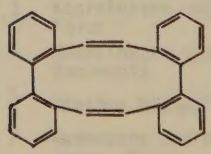
II. Monocyclische Zwölfringverbindungen

1. Darstellungsmethoden für zwölfgliedrige Ringe

Die Darstellung monocyclischer Zwölfringe kann durch Ringschluß einer Kette entsprechender Länge oder durch Verknüpfung mehrerer kurzer Ketten erfolgen.
Beide Verfahren stoßen auf Schwierigkeiten. Bei einer langen Kette ist die Wahrscheinlichkeit gering, daß sich die beiden endständigen Gruppen zur Reaktion genügend nahe kommen. Es findet bevorzugt Oligo- oder Polymerisation statt, die auch bei der Verknüpfung kürzerer Bruchstücke leicht erfolgt.
Zum anderen steht der entstehende Zwölfring unter konformativen Spannungen. Eine Polymerisation wird weitgehend vermieden, indem man bei genügender Verdünnung arbeitet[1] oder wenn die Ringschlußreaktion wie bei der Acyloinkondensation[2] auf der Oberfläche eines Metalls abläuft.
Eine günstigere Ausgangsgeometrie für den Ringschluß läßt sich durch Ersatz eines Teiles der beweglichen Kohlenstoffkette durch starre Gruppen oder durch Überbrückung erzwingen[3]. Großtechnisch werden C_{12}-Polyamide durch Trimerisation von Butadien[4][5] mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren dargestellt.

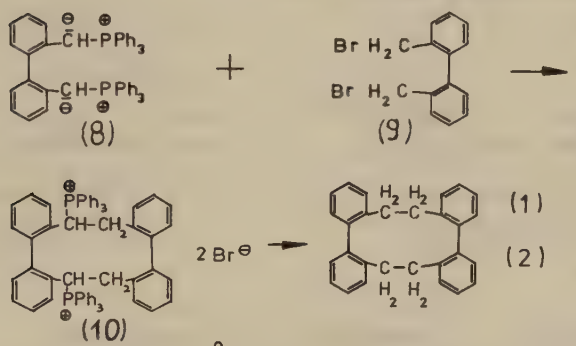
1.1. Darstellung von Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecanen

Das Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecan wurde erstmals von G. Wittig und Mitarbeitern in einer vielstufigen Synthese dargestellt[6]. Als Zwischenprodukte wurden dabei die Verbindungen (5) und (7) als cis-cis und cis-trans Isomere erhalten, deren Struktur[7][8] in jüngster Zeit bestimmt wurde.



(5) cis-cis, Fp. 306.5°C
(7) cis-trans, Fp. 164°C
(6) trans-trans, Fp. 301.5°C [9]

Mit einem neuen Ringschlußverfahren[10] kann das Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecan auf einfache Weise in guter Ausbeute synthetisiert werden:
Das Bisylid (8) wird bei ca. 50°C in Benzol mit 2.2'-Di-(bromomethyl-)diphenyl(9) umgesetzt. Es entsteht ein Phosphoniumsalz (10), das bei Hydrolyse mit Natronlauge ein bei 261°C schmelzendes Konformeres (1) ergibt.



Durch Erhitzen (240°C, 20 min) wird es in eine höher schmelzende Form (2), Fp. 267-268°C überführt. Die Strukturbestimmung dieser beiden Konformeren, auf die im Kapitel III noch weiter eingegangen wird, war ein Ziel dieser Arbeit.

2. Konformationen zwölfgliedriger Ringe

Monocyclische Zwölfringe besitzen bezüglich ihrer räumlichen Anordnung eine große Zahl von Freiheitsgraden, so daß viele Konformationen denkbar sind.
Wie an Modellen ersichtlich, können jedoch bei Stauchung des Ringes transannulare Van der Waals-Abstoßungen auftreten. Dazu kommen noch Torsionswechselwirkungen, die von ungenügender Staffelung der H-Atome an vicinalen Kohlenstoffatomen herrühren. Durch zusätzliche

Bindungswinkeldeformation versucht das System, die beiden anderen "Spannungen" auszugleichen. Es wird also bevorzugt in der energieärmsten Konformation vorliegen.
Dafür sprechen auch die IR-Spektren, deren Banden nur geringe Temperaturabhängigkeit zeigen.
Cyclododecan[11)] besitzt in kristalliner Form eine Struktur, die man als Sequenz von Methylengruppen beschreiben kann, die aufeinanderfolgend einmal anti-Butan und zweimal gauche-Butan-Konformation einnehmen (Abb. 1a, b, c).

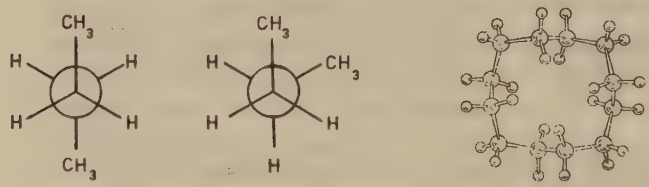


Abb. 1

a) anti-Butan

b) gauche-Butan

c) Cyclododecan

Bei Zwölfringen, die Doppelbindungen enthalten oder benzokondensiert sind, ist die Zahl der Freiheitsgrade natürlich eingeschränkt.

2.1. Konformationen der Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecane

Modellbetrachtungen lassen einige Konformationen der Tetrabenzocyclododecane besonders begünstigt erscheinen. Bei der Konformation (1) findet man an beiden Bismethyleneinheiten cis-Verknüpfung, während bei (2) beide Methylengruppenpaare den Ring jeweils durch trans-Anordnung schließen (Abb. 2a-d). Die Konformation (3) enthält eine Bismethylengruppe cis-, die andere trans verknüpft, während (4) wiederum ein trans-trans-Konformeres darstellt, jedoch diesmal nicht in "Kronen"-form wie (2), sondern in "Boot"-form (Abb. 2e, f).

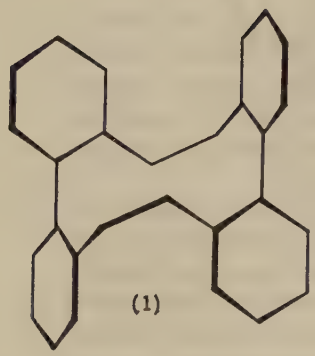


Abb. 2a

cis-cis-Konformation
(achiral)

Punktsymmetrie $\bar{1}$

Parallele Anordnung der
Biphenylachsen

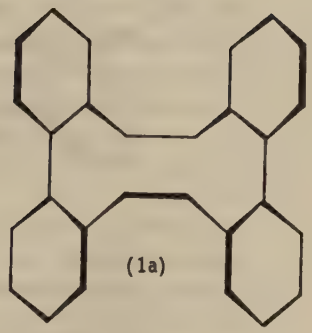


Abb. 2b

cis-cis-Konformation
(achiral)

Punktsymmetrie $\frac{2}{m}$

Parallele Anordnung der
Biphenylachsen

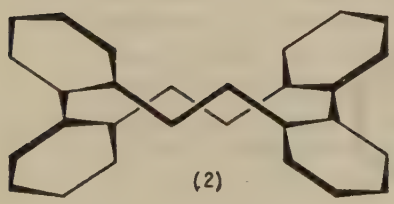


Abb. 2c

trans-trans-Konformation
(chiral)

Punktsymmetrie 222

Senkrechte Anordnung
der Biphenylachsen

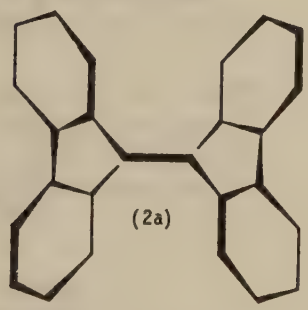
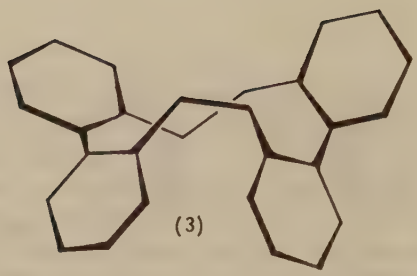


Abb. 2d

trans-trans-Konformation
(chiral)

Punktsymmetrie 222

Windschiefe Anordnung
der Biphenylachsen



(3)

Abb. 2e

cis-trans-Konformation
(chiral)

Punktsymmetrie 1

Windschiefe Anordnung
der Biphenylachsen

(4)

Abb. 2f

trans-trans-Konformation
(chiral)

Punktsymmetrie 222

Parallele Anordnung der
Biphenylachsen

Leichte Verdrillungen, die von diesen vier Grundformen abweichen, sind möglich. Wesentlich andere Anordnungen des Moleküls scheinen jedoch nicht sinnvoll,[12] da nur die beschriebenen vier Konformationen genügend große Abstände zwischen den Wasserstoffatomen gewährleisten.

2.2. Atropisomerie der Konformeren

Keine der möglichen Konformationen erlaubt eine koplanare Anordnung der beiden Sechsringe in den Biphenyleinheiten. Da das Molekül außerdem bezüglich seiner Konformationen so fixiert ist, daß eine Drehung um die Biphenylachsen ohne größeren Energieaufwand (>16 k cal/Mol) nicht möglich ist, sind die Bedingungen für Atropisomerie gegeben.
Das cis-cis-Konformere (1) besitzt die Punktsymmetrie $\bar{1} \equiv C_i$. Über das Inversionszentrum tritt an den Biphenyleinheiten ein Wechsel der Konfiguration zwischen R und S ein, so daß bezüglich der Konfigurationsumkehr die Schwarz-Weiß-Gruppe $\bar{1}'$ vorliegt. (1) stellt also eine meso-Form dar.
Die trans-trans-Konformeren (2) und (4) mit der Punktsymmetrie $222 \equiv D_2$ können dagegen in einer R,R oder S,S-Konfiguration vorliegen, ebenso das cis-trans-Konformere (3), das der Punktsymmetrie $1 \equiv C_1$ gehorcht.
Eigene Versuche, die beiden Racemformen von (2) durch Kristallisation aus optisch aktiven Lösungsmitteln oder auf chromatographischem Wege zu trennen, führten nicht zum Erfolg, da offensichtlich der Kontakt zwischen dem Racemat und dem Solvens bzw. Absorbens nicht eng genug war.

2.3. Zuordnung der Spektren

Die beiden Konformeren (1) und (2) unterscheiden sich außer im Schmelzpunkt auch in ihrem spektroskopischen Verhalten.

1. IR-Spektren

Bei der Verbindung (1) vom Fp. 260-261° ist die γ-Schwingung des o-disubstituierten Phenyls bei 720-775 cm^{-1} sehr stark aufgespalten, wie es schon von G. Wittig[6] beschrieben wurde. Dagegen zeigt die höherschmelzende Form (2) eine einheitliche γ-Schwingung bei 750 cm^{-1}. Bei einer cis-cis-Konformation des Moleküls erfolgt gegenseitige Behinderung derjenigen H-Atome der Phenylringe, die eine ortho-Position zur Äthanbrücke einnehmen. Das IR-Spektrum sollte ähnlich dem eines 1.2.3-trisubstituierten Ringes im Bereich von 700-750 cm^{-1} aufgespalten sein. Bei einer trans-trans-Anordnung können alle Phenylwasserstoffatome ohne gegenseitige Behinderung schwingen, das Spektrum sollte im fraglichen Bereich von 700-750 cm^{-1} eine einheitliche Schwingung zeigen. Ausgehend von diesen Überlegungen wurde dem Konformeren (1) auf Grund der Banden bei 755 und 720 cm^{-1} die cisoide Struktur zugeordnet.

2. ^{1}H-NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der beiden Isomeren zeigen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Auf Grund der Molekülsymmetrie wäre für die Protonen der Äthanbrücken beider Formen ein AA'BB'-Spektrum zu erwarten.

Bei der cisoiden Form (1) bilden die Methylenprotonen in $CDCl_3$ und CCl_4 jedoch ein scharfes Singulett bei δ =2.70 ppm. Entgegen den Vermutungen von D. Ruppert[14] ist die magnetische Äquivalenz der CH_2-Protonen in inerten Lösungsmitteln nur zufällig und nicht durch die Beweglichkeit des Ringsystems bedingt. Durch den Anisotropieeffekt von Benzol wird die Äquivalenz aufgehoben, in C_6D_6 tritt das erwartete AA'BB'-Spektrum auf.

Bei der transoiden Form(2) ist die Aufspaltung in $CDCl_3$ größer als in C_6D_6, es treten jeweils zu δ =2.845 ppm symmetrische Multipletts auf.

3. ^{13}C-NMR-Spektren[41)]

Das Spektrum der cisoiden Form zeigt im Bereich von 141.3-125.6 ppm sechs Signale, die den Phenyl-C-atomen entsprechen und ein Signal bei 30.1 ppm, das auf die CH_2-Gruppen zurückzuführen ist. Die quartären C-Atome erscheinen bei tiefstem Feld (141.3 und 137.1 ppm). Dabei ist für die C-Atome, die den CH_2-Gruppen benachbart sind, ein stärkerer Kern-Overhauser-Effekt zu erwarten , so daß ihnen wohl das intensivere Resonanzsignal bei 137.1 ppm zugeordnet werden muß. Die tertiären C-Atome erscheinen als deutlich abgesetzte Gruppe im Bereich von 130.1 ppm - 125.6 ppm. Die transoide Form ergibt ein ähnlich aufgebautes Spektrum, die entsprechenden Signale sind jedoch gegeneinander verschoben. Die Signale der quartären C-Atome rücken näher zusammen und sind gegen die der tertiären C-Atome weiter abgesetzt, wobei sich bei den letzteren zwei Signale zu einem besonders intensiven Peak bei 127,4 ppm überlagern.

4. UV-Spektren

Die Absorptionsmaxima fallen in den ungünstigen Bereich nahe 210 nm. Das Maximum von (2) ist geringfügig gegen das von (1) bathochrom verschoben, verursächt durch eine schwächere Verdrillung der Biphenyleinheiten.

5. Massenspektren

Die Massenspektren der beiden Konformeren zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Der Molekularpeak erscheint bei beiden bei m/e=360.

III. Röntgenstrukturanalyse

1. Meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

1.1. Raumgruppenbestimmung und Datensammlung

Einkristalle der meso-Form (1) konnten durch Einengen einer benzolischen Lösung als wasserklare, abgedachte Prismen erhalten werden.

Es wurden mehrere Kristalle in Richtung verschiedener Kanten aufgesetzt. Da sich auf keiner Schwenkaufnahme Symmetrie zeigte, konnte nur die Punktgruppe 1 oder $\bar{1}$ vorliegen. Weißenbergaufnahmen um drei verschiedene Achsen führten auf Grund der Morphologie zunächst zu einer B-zentrierten Zelle mit den reziproken Gitterkonstanten

$$a^* = 0.0773 \qquad b^* = 0.1086 \qquad c^* = 0.0684$$
$$\cos\alpha^* = 0.3952 \qquad \cos\beta^* = 0.0051 \qquad \cos\gamma^* = -0.2078.$$

Für vier Moleküle in der zentrierten Zelle wurde die Dichte $\varrho = 1.229\ g\ cm^{-3}$ errechnet.

Zur Datensammlung wurde ein angenähert quaderförmiges Kristallbruchstück mit den Abmessungen 0,45 x 0,48 x 0,17 mm längs der reziproken Achse b^* aufgesetzt. Mit einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer der Fa. Hilger & Watts wurden im $2\Theta, \omega$-scan mit streng monochromatischer Mo-K_α-Strahlung 11 757 Integralintensitäten bis $\Theta = 23.5^0$ gemessen. Die Intensitätsschwankungen der Standardreflexe während der Messung lagen im Bereich von ±0.0166 %. Nach einer Korrektur bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden die Meßdaten auf eine primitive Zelle transformiert mit den Gitterkonstanten

$$a_0 = 10.2941\ Å \qquad b_0 = 10.8847\ Å \qquad c_0 = 9.8907\ Å$$
$$\alpha = 100.6^0 \qquad \beta = 100.1^0 \qquad \gamma = 64.0^0$$

Nach der Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe standen 2 897 unabhängige Meßdaten zur Verfügung.

1.2. Strukturbestimmung und -verfeinerung

Zur Strukturbestimmung mit direkten Methoden wurde das Programmsystem CRYSTAN[13] verwendet, mit dem auch die bisher beschriebene Behandlung der Meßdaten erfolgte.
Die gemittelten $|F|^2$-Werte wurden in einen Satz von normalisierten Strukturfaktoren $E_{(hkl)}$ umgewandelt. Ein Symmetrietest über die Mittelwerte von $\langle |E| \rangle$, $\langle ||E|^2-1| \rangle$, $\langle |E|^3 \rangle$ und $\langle |E|^4 \rangle$ bestätigte den Befund, daß die vorliegende Struktur zentrosymmetrisch war. Reflexe mit einem $|E|$-Wert größer als 1.7, d.h. etwa 10 % aller Reflexe wurden ausgewählt. Sie ließen sich annähernd gleichmäßig auf die acht Paritätsklassen verteilen. Für diese Reflexe wurden die SAYRE-Relationen gesucht.
Das Programmsystem "CRYSTAN" macht bei der Lösung von Kristallstrukturen nach direkten Methoden wesentlichen Gebrauch von DE-VRIES-Relationen. Unter DE-VRIES-Relationen versteht man Quadrupel von SAYRE-Relationen Si, die sechs verschiedene Reflexe enthalten, wobei jedes Paar $S_i S_k$ in zwei Reflexen übereinstimmt.

$$
(1)\quad
\begin{aligned}
S_1 &= (\underline{h}_1, \underline{h}_2, \underline{h}_3) \quad \text{mit} \quad \underline{h}_1 + \underline{h}_2 + \underline{h}_3 = 0 \\
S_2 &= (\underline{h}_1, \underline{h}_4, \underline{h}_5) \quad \text{mit} \quad \underline{h}_1 + \underline{h}_4 + \underline{h}_5 = 0 \\
S_3 &= (\underline{h}_2, \underline{h}_4, \underline{h}_6) \quad \text{mit} \quad \underline{h}_2 + \underline{h}_4 + \underline{h}_6 = 0 \\
S_4 &= (\underline{h}_3, \underline{h}_5, \underline{h}_6) \quad \text{mit} \quad \underline{h}_3 + \underline{h}_5 + \underline{h}_6 = 0
\end{aligned}
$$

Für die Vorzeichen der Reflexe einer SAYRE-Relation gilt im zentrosymmetrischen Fall

$$(2)\qquad s(\underline{h}_1)\cdot s(\underline{h}_2)\cdot s(\underline{h}_3) = S_i \sim +1$$

wobei S_i nicht nur die i-te SAYRE-Relation, sondern auch das Produkt der Vorzeichen bedeutet. Die Richtigkeit von (2) wird durch die sog. SAYRE-Wahrscheinlichkeit abgeschätzt:

$$(3) \qquad P_i^+ = \frac{1}{2}\,(1 + \tanh(\varepsilon \cdot E(\underline{h}_1)\; E(\underline{h}_2)\; E(\underline{h}_3)))$$

$$\varepsilon = \sum_j f_j^3 / (\sum_j f_j^2)^{2/3}$$

Für eine DE-VRIES-Relation $\tilde{S}_i = S_k S_l S_m$ wird die Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit von (2) folgendermaßen wiedergegeben:

$$(4) \qquad \tilde{P}_i^+ = P_k^+ + P_l^+ + P_m^+ - 2\,(P_k^+ P_l^+ + P_l^+ P_m^+ + P_m^+ P_k^+) + 4\, P_k^+ P_l^+ P_m^+$$

Findet man für ein $\tilde{S}_i$ mehrere $\tilde{P}_i^+$-Werte, so werden sie zu $\hat{P}_i^+$ zusammengefaßt. Mit $\hat{P}_i^- = 1 - \hat{P}_i^+$ gilt:

$$(5) \qquad \frac{\hat{P}_i^-}{\hat{P}_i^+} = \prod_k (1-\tilde{P}_{ik}^+)/\tilde{P}_{ik}^+$$

Für die Reflexe mit $|E| \geqslant 1.7$ wurden 1 727 SAYRE- und 1 790 DE-VRIES-Relationen gefunden.

Das Programm akzeptiert nun schrittweise Gruppen von SAYRE-Relationen als richtig, deren DE-VRIES-Wahrscheinlichkeiten am günstigsten sind. Die SAYRE-Wahrscheinlichkeiten der nicht-akzeptierten Relationen werden danach jedesmal so korrigiert, daß die mittlere SAYRE-Wahrscheinlichkeit $\bar{P} = (\sum_{i=1}^{N} P_i^+)/N$ gleich bleibt. (N = Zahl der Relationen)

Als Nullpunkt wählte das Programm die Reflexe -1 -3 1, -2 -3 1 und -3 -5 0 aus. 15 weitere Reflexe erhielten symbolische Vorzeichen.

Die 441 akzeptierten SAYRE-Relationen wurden nun der Reihe nach algebraisch aufgelöst, wobei über Relationen zwischen den Vorzeichen die Zahl der symbolischen Vorzeichen verringert wurde. Am Ende verblieb ein symbolisches Vorzeichen, das den Wert -1 besitzen muß, weil sonst alle Reflexe zu einem großen Maximum im Ursprung beitrügen. So konnten 224 Reflexe mit Vorzeichen versehen werden. Mit Hilfe der SAYRE-Formel wurden für 30 % der Gesamtreflexe, die am stärksten

waren, die Vorzeichen bestimmt. Eine FOURIER-Synthese mit diesem Datendeck zeigte sofort die Positionen der 28 Kohlenstoffatome als stärkste Maxima.
Mit einem Block-diagonal-least-squares-Verfahren wurden nacheinander Skalenfaktor, Koordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren bis zu einem R-Wert von 10.6 verfeinert. Mit einer Differenzenfourier-Synthese ließen sich die Positionen der 24 Wasserstoffatome ermitteln.
In weiteren 11 Iterationen wurde durch Variation des Skalenfaktors, der Koordinaten, anisotroper Kohlenstoff- und isotroper Wasserstoff-Temperaturfaktoren ein abschließender R-Wert von 5.43 erreicht.

1.3. Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle der meso-Form (1) enthält zwei unabhängige Moleküle der Punktsymmetrie $\bar{1}$, so daß spezielle Punktlagen (1b und 1c) in $P\bar{1}$ besetzt werden müssen (Abb.3) Eines der Moleküle umgibt mit seinem Zwölfring das Inversionszentrum in 0 1/2 0, wobei die "Achse" des Ringes (parallel zu den Phenyl-Phenyl-Bindungen) auf der x-Achse senkrecht steht und nahezu in der x-z-Ebene liegt. Da der Winkel γ nahezu 60° beträgt, bilden die Schwerpunkte der unabhängigen Moleküle durch Translation in der x-y-Ebene Netze von leicht verzerrten, zentrierten Hexagonen, die sich bei etwa gleichen Gitterkonstanten a_0, b_0, c_0 und α und β nahe bei 90° jeweils zum Bauverband "C" zusammenschließen. Die Bauverbände sind um 0 1/2 1/2 gegeneinander verschoben. Diese Packungen von zentrierten Hexagonen sind so ineinandergestellt, daß jedes der quasi gleichseitigen Dreiecke durch eine Biphenylgruppe der darunter- bzw. darüberliegenden Schicht zu einer trigonalen Bipyramide abgeschlossen wird.

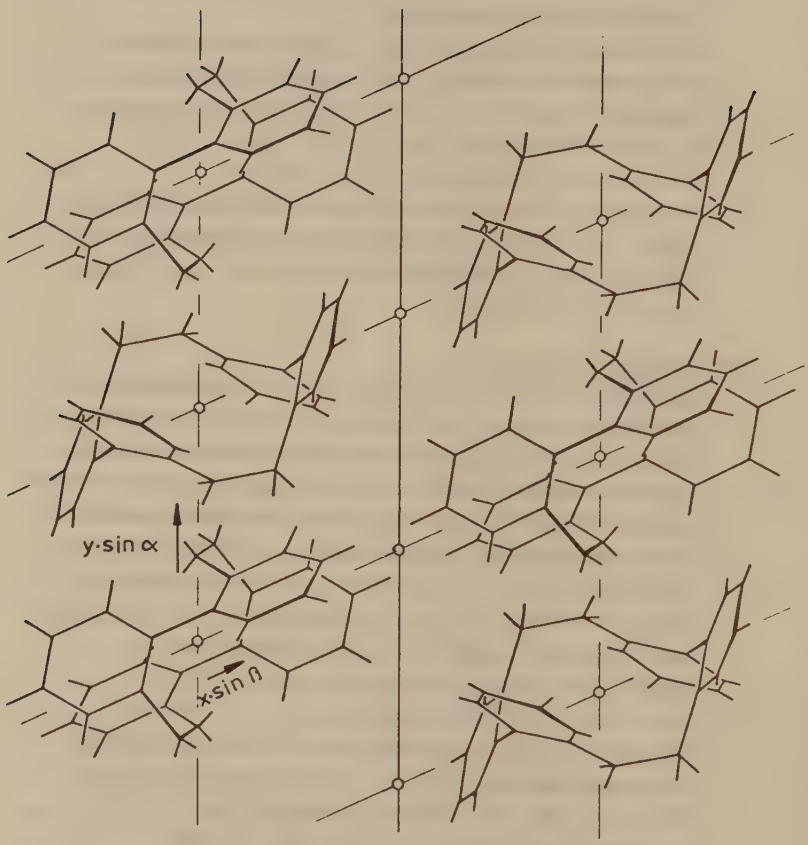


Abb. 3

Packungsdiagramm der meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans entlang c.

2. Racemat des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

2.1. Raumgruppenbestimmung und Datensammlung

Das Racemat (2) kristallisiert aus benzolischer Lösung in hexagonalen Prismen.
Auf den Weißenberg-Aufnahmen waren Reflexe (0k0) mit k=2n+1, Reflexe (h0l) mit l=2n+1 und Reflexe (hkl) mit h+k=2n+1 ausgelöscht. Bei der Laueklasse 2/m ergab sich die Raumgruppe C2/c mit

$a_0 = 16.387$ Å $\quad b_0 = 16.218$ Å $\quad c_0 = 15.037$ Å
$\beta = 99.9^0$.

Bei acht Molekülen in der Elementarzelle betrug die errechnete Dichte $\varrho = 1.216$ g cm^{-3}.
Für die Datensammlung wurde ein Kristall verwendet, bei dem nur drei Prismenflächen deutlich ausgebildet waren. Die Kantenlängen der Grundfläche betrugen 0.37 mm und 0.23 mm, (der eingeschlossene Winkel war 90^0), die Höhe 0.39 mm.
Mit der gleichen Meßanordnung wie bei der meso-Form (1) wurden insgesamt 6069 Integralintensitäten bis $\Theta = 23.5^0$ gemessen.
Nach einer Korrektur bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktoren und nach der Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe verblieben 2919 unabhängige Meßdaten.

2.2. Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die Meßdaten wurden in normalisierte Strukturfaktoren umgewandelt. Ein Symmetrietest über die Mittelwerte verschiedener Potenzen von |E| bestätigte den Sachverhalt der Zentrosymmetrie.
Zur Strukturbestimmung wurde die symbolische Additionsmethode herangezogen.

Die Reflexe 97-9 und 79-8 wurden als Nullpunkt ausgewählt, 86-9 erhielt das symbolische Vorzeichen a, 0014 = b. Daraus ergaben sich sofort 865 = ab, 796 = b, 975 = b, 17 1-4 =-ab und 153-3 = -ab. Diese Basis führte über die SAYRE-Relationen der 157 Reflexe mit $|E| \geqslant 2.0$ zu einer eindeutigen Lösung, die mit der SAYRE-Formel auf weitere 546 Reflexe aus dem Datendeck $|E| \geqslant 1.2$ (586 Reflexe) angewendet werden konnte.
Eine FOURIER-Synthese zeigte damit die 28 Kohlenstoffpositionen. Das Strukturmodell wurde mit einem Blockdiagonal-Least-Squares-Programm durch Variation des Skalenfaktors, der Koordinaten und anisotroper Temperaturkoeffizienten bis zu einem R-Wert von 12.6 verfeinert.
Eine anschließende Differenzen-Fouriersynthese ergab die 24 Wasserstoffatome.
Es zeigte sich, daß ein systematischer Fehler den weiteren Gang der Verfeinerung behinderte. Die intensivsten Reflexe waren offenbar zu klein gemessen worden. Deswegen wurden für die endgültige Verfeinerung die Reflexe mit $\Theta \leqslant 4.5^{0}$ (29 Reflexe) der innersten Schale eliminiert und für unbeobachtete $|F|$-Werte $2/3\ |F|_{min}$ eingesetzt. In insgesamt 15 Iterationen ließ sich mit anisotropen Kohlenstoff- und isotropen Wasserstoff-Temperaturfaktoren ein abschließender R-Wert von 7.20 erreichen.

2.3. Strukturbeschreibung

Im Festzustand weichen die Moleküle nur wenig von der Symmetrie 222 ab. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle der Konfiguration R, R bzw. S, S. Abb.4 zeigt eine Projektion entlang [010]. Jeweils eine zweizählige molekulare Achse fällt mit einer kristallographischen zweizähligen Drehachse zusammen, so daß die Molekülschwerpunkte die spezielle Punktlage 4e (0,y,1/4; 0,$\bar{y}$, 3/4) in C2/c besetzen.

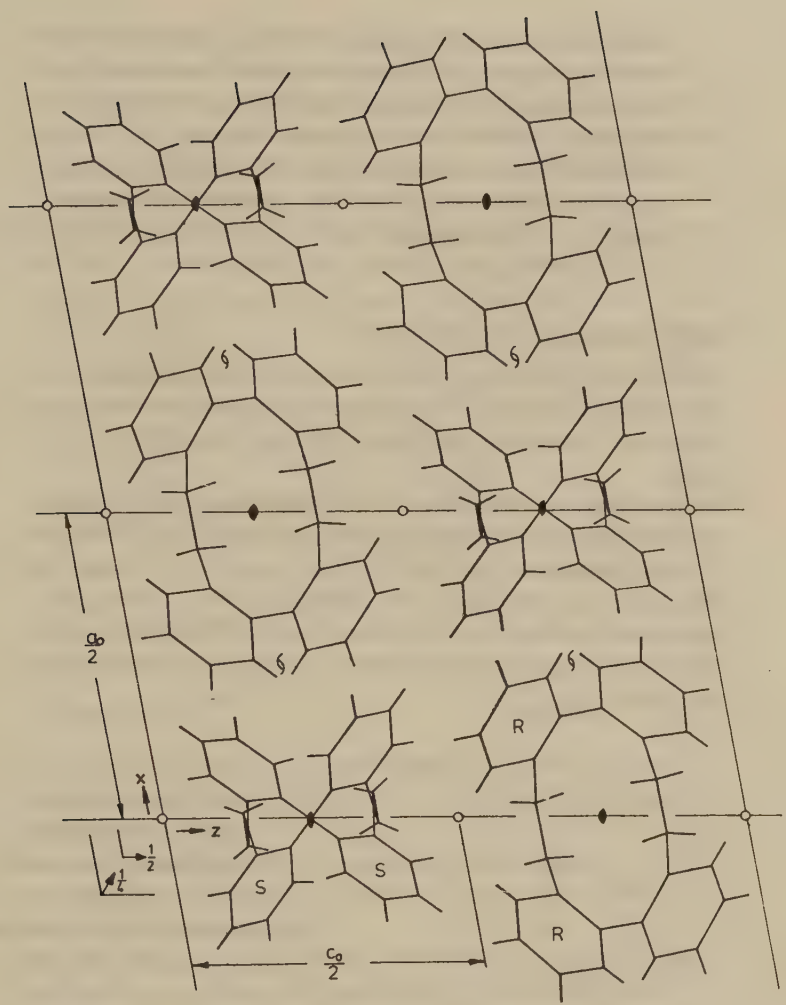


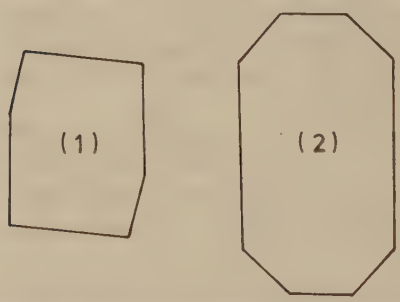
Abb. 4

Packungsdiagramm des Racemats (2) entlang b.

Jeder der optischen Antipoden bildet eine etwas verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung "F", wobei jeweils der andere Antipode die Oktaederlücken besetzt, so daß angenähert das Bild einer NaCl-Struktur entsteht.
Eine fast identische Anordnung der Moleküle besitzt das ungesättigte Konformere (6)[9], das ebenfalls in der Raumgruppe C2/c kristallisiert, mit a_o = 16.963 Å, b_o = 16.775 Å, c_o = 13.734 Å und β = 99.0°.

3. Vergleichende Molekülbeschreibung

Sowohl bei der meso-Form (1) als auch beim Racemat (2) wurde entgegen früheren Annahmen[14] festgestellt, daß der Zwölfring nicht in dem Maße aufgeweitet ist, daß er annähernd kreisförmig vorliegt.
Die Projektion des Zwölfrings in eine Ebene senkrecht zur "Ringachse" ergibt bei der meso-Verbindung (1) etwa ein Parallelogramm mit den Kantenlängen 3.6 Å und 2.7 Å und einem spitzen Winkel von 80° (Abb. 5 a). Beim Racemat (2) entsteht das Bild eines langgestreckten Rechtecks mit den Kantenlängen 5.7 Å und 3.2 Å, bei dem die Ecken jedoch diagonal durch die Phenylringe abgeschnitten sind (Abb. 5 b).

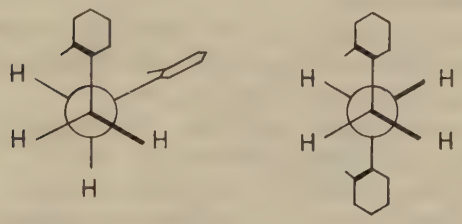


Bei dieser Anordnung nähern sich die Wasserstoffatome, die in die Ringe hineinragen auf maximal 2.231 Å (2 H-Atome bei (1), 4 H bei (2)),

Abb. 5 Projektion des Zwölfrings längs der "Ringachse"
a) meso-Form (1) b) Racemat (2)

so daß beträchtliche transanulare Abstoßung zu erwarten ist. Daß trotzdem kein aufgeweiteter Zwölfring vorliegt, ist durch die Anordnung der Äthanbrücken zu erklären. Bei der aufgeweiteten Konformation (1a) und (2a) (Abb. 2b und d) müßten die H-Atome der CH_2-Gruppen auf Deckung stehen, während sie bei der enggepreßten Form des Zwölfrings fast ideal auf Lücke stehen können.
Das Racemat (2) ist dabei begünstigt, da es für die Äthanbrücke die anti-Butan-Anordnung (abb. 6 b) findet (siehe II 2.1).

Abb. 6 Newman-Projektion längs der CH_2-CH_2-Gruppen



a) meso-Form (1)

b) Racemat (2)

Jede CH_2-Gruppe ragt mit einem H-Atom in den Zwölfring hinein, wobei dieses H-Atom mit dem benachbarten Phenylring genau in einer Ebene liegt.
Die meso-Form (1) nimmt die gauche-Butan-Konformation ein (Abb. 6 a). Entsprechend sind die H-Atome der CH_2-Gruppen unterschiedlich angeordnet.
Bei einer der CH_2-Gruppen liegt ein H-Atom in der Ebene durch den benachbarten Phenylring, während die H-Atome der anderen CH_2-Gruppe symmetrisch auf beiden Seiten der Ebene durch den

benachbarten Phenylring liegen. Eines dieser H-Atome weist in den Zwölfring. Die Molekülsymmetrie erniedrigt sich gegenüber dem aufgeweiteten Zwölfring mit 2/m nun auf $\bar{1}$, so daß chemisch "äquivalente" Bindungen bei der Röntgenstrukturanalyse unterschiedliche Werte liefern.
Bei der meso - Form (1) liegen die Bindungen zwischen den Phenylringen parallel (Abb.2a). Der Twistwinkel der Biphenyleinheiten beträgt 98.8^{o}. Beim Racemat (2) sind die Bindungen zwischen den Phenylringen senkrecht zueinander angeordnet, wobei die Ringe der Biphenyleinheiten um 67.2^{o} gegeneinander verdreht sind (Abb.2c).
Entsprechende Bindungsabstände und -winkel der beiden Konformeren weisen keine signifikanten Unterschiede auf (Abb. 7 und 8).
Abb. 9 und 10 zeigen die Schwingungsellipsoide.
In den Tabellen 3 und 4 sind die Koordinaten und thermischen Parameter der beiden Konformeren aufgeführt. Die Tabellen 5 und 6 zeigen die "Besten Ebenen". In den Tabellen 7 und 8 sind die berechneten und gemessenen Strukturfaktoren angegeben.

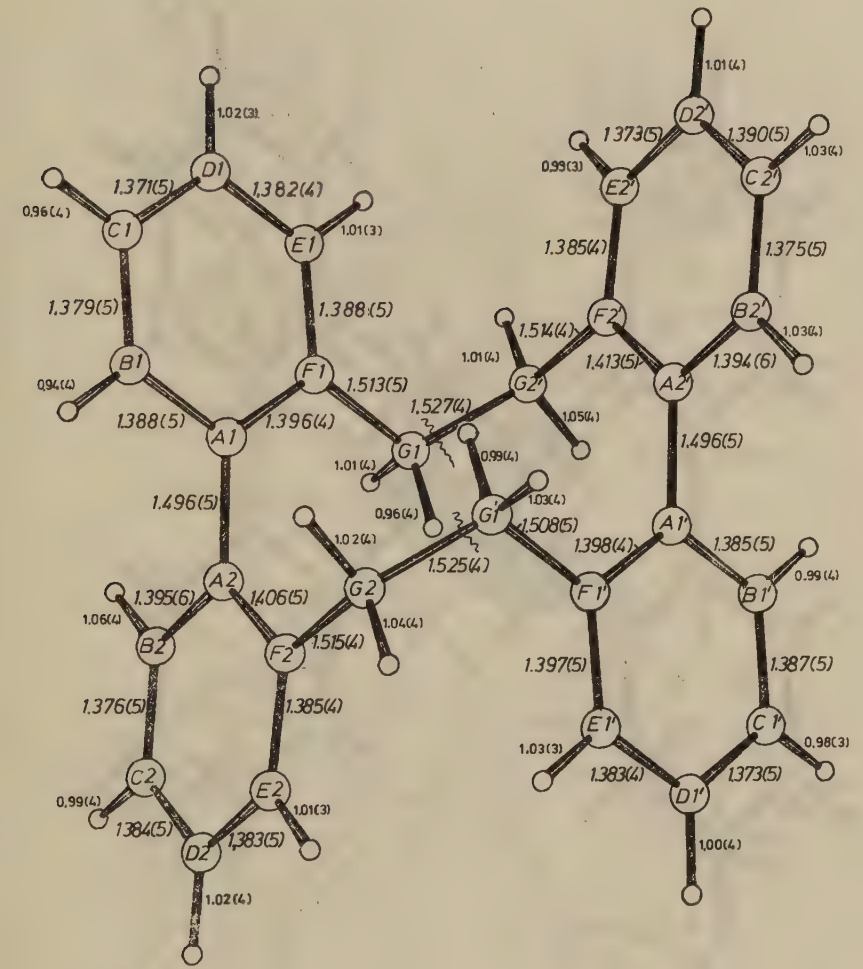


Abb. 7a

Abstände in der meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

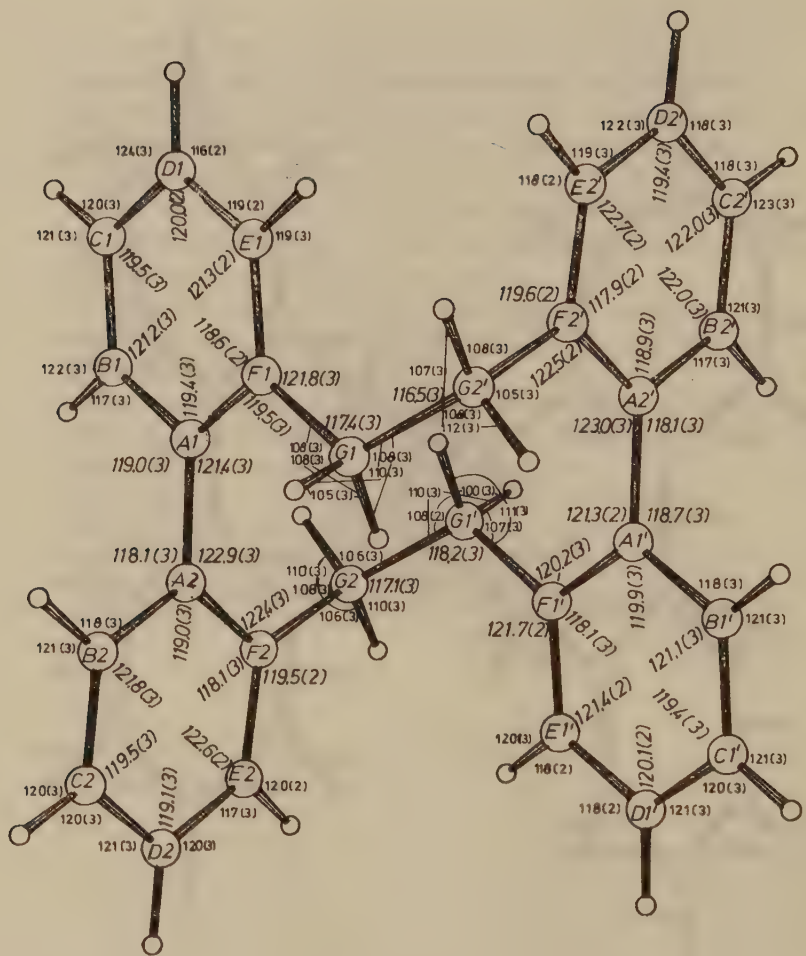


Abb. 7b

Winkel in der meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

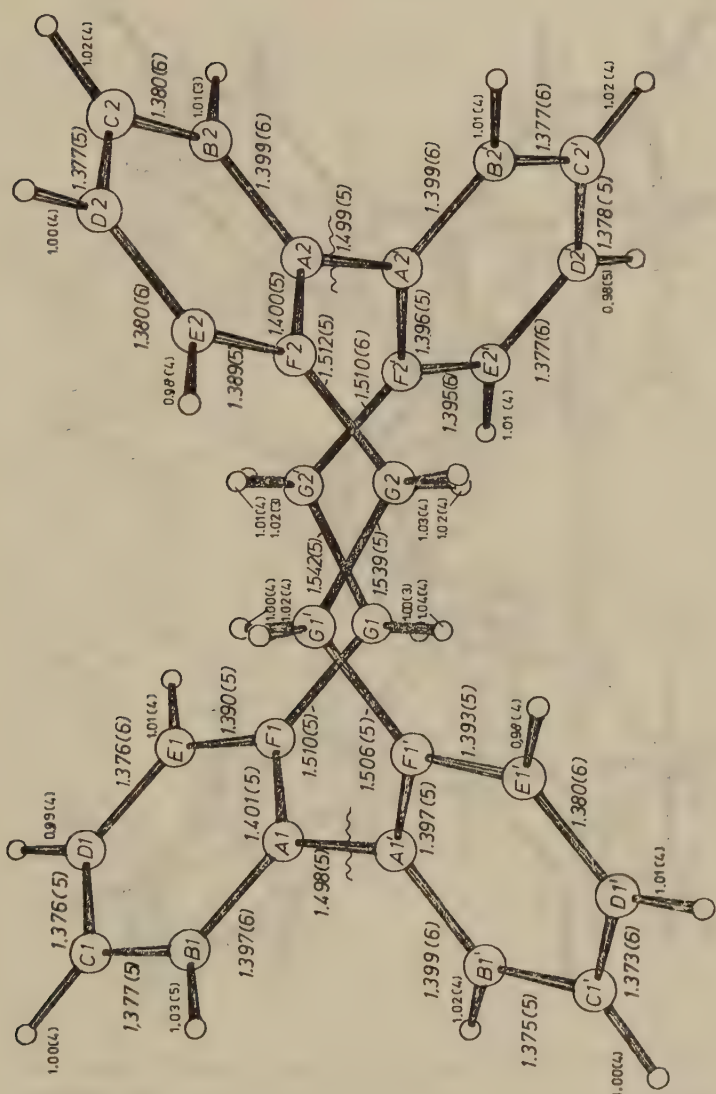


Abb. 8a

Abstände im Racemat des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

Abb. 8b

Winkel im Racemat des Tetrabenzo-[a,c,n,i]-cyclododecans

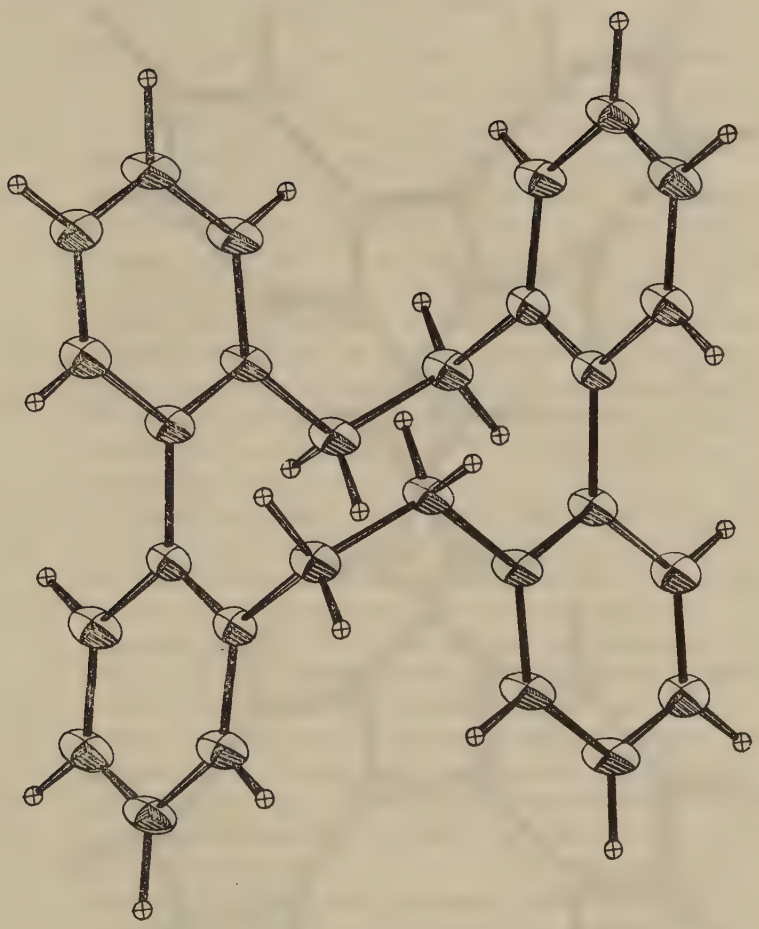


Abb. 9

Schwingungsellipsoide in der meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

Die Größe der Ellipsoide bestimmt den Raumausschnitt, in dem sich der Kern der Atome mit 50 % Wahrscheinlichkeit aufhält.

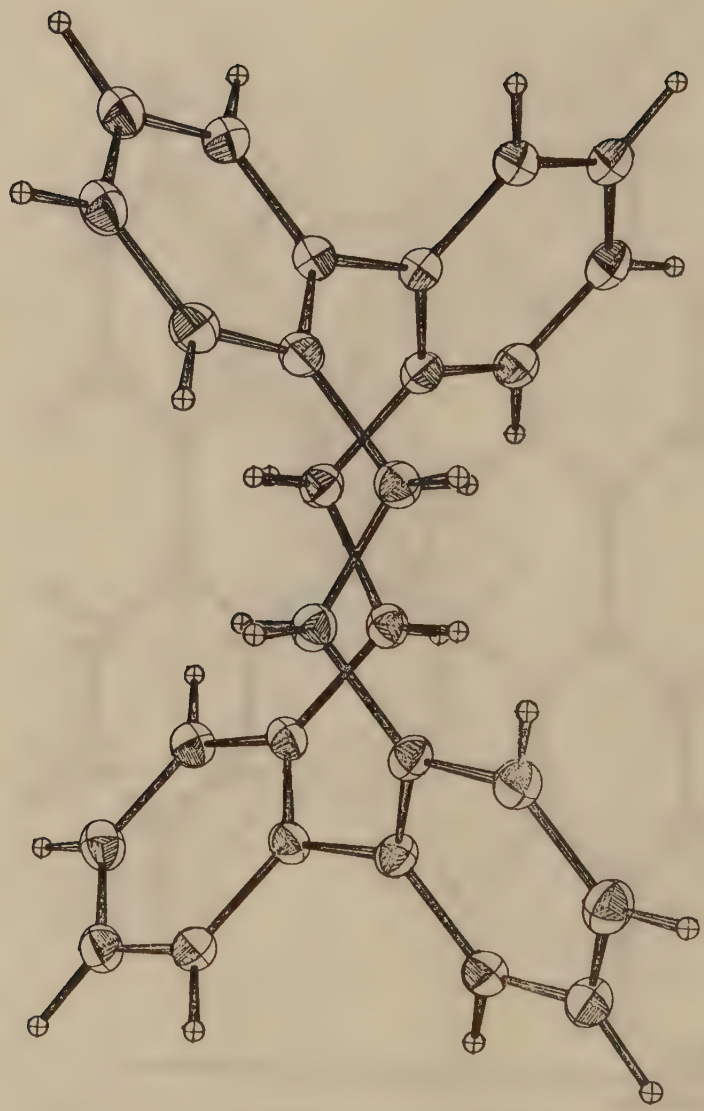


Abb. 10

Schwingungsellipsoide im Racemat des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

Die Größe der Ellipsoide bestimmt den Raumausschnitt, in dem sich der Kern der Atome mit 50 % Wahrscheinlichkeit aufhält.

IV. Konformationsanalyse auf theoretischem Wege

1. Theoretisch-rechnerische Verfahren der Konformationsanalyse

Die Konformationsanalyse beschreitet drei Wege: man versucht, mit physikalischen Methoden (z. B. Röntgenstrukturanalyse, spektroskopischen Messungen, Dipolmoment-Bestimmungen) mit chemischen Methoden (kinetischen- und Gleichgewichtsuntersuchungen) und mit theoretisch-rechnerischen Verfahren die räumliche Anordnung eines Moleküls zu ermitteln. Trotzdem steht dem Organiker bisher noch keine Methode zur Verfügung, um in jedem Fall auf einfache, zuverlässige Weise den Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie, Reaktivität und Energieinhalt quantitativ zu erfassen. Einen theoretischen Lösungsweg mit vertretbarem Rechenaufwand im Gegensatz zu den verschiedenen MO-Rechenmodellen auf quantenmechanischer Grundlage stellen die "klassischen" oder Force-Field-Verfahren dar.

Die grundlegenden Ideen stammen von Westheimer[15]. Ein Molekül wird dabei als System von Teilchen aufgefaßt, das nur durch klassische Kräfte zusammengehalten wird. Die Energie des Systems wird durch einfache Funktionen wie quadratische und Winkelfunktionen beschrieben. Vom Standpunkt der Quantenmechanik aus bedeutet dieses Vorgehen, daß man in der Born-Oppenheimer-Näherung an Stelle von quantenmechanischen Überlegungen empirisch begründete, möglichst einfache Näherungsfunktionen verwendet. Entsprechend der Willkürlichkeit des Ansatzes erhält man als Lösung für die Energie jeder angenommenen Konformation nur relative Werte, die durch geeignete Skalierung an gemessene Größen angeglichen werden müssen.

Während die Quantenmechanik eine deduktive Methode darstellt, die versucht, beobachtbare Größen durch ein allgemeines Gesetz (die Schrödinger-Gleichung) vorherzusagen, folgt das "klassische" Modell der induktiven Methode, indem es versucht, für eine Reihe von Observablen eine allgemeine analytische Darstellung zu finden.

2. Konzept der Force-Field-Methode

Die räumliche Anordnung eines Molekülls kann durch folgende interne Koordinaten beschrieben werden:

a) den Bindungsabstand r zwischen zwei Atomen
b) den Bindungswinkel Θ zwischen drei Atomen
c) den Diederwinkel Φ zwischen vier linear verknüpften Atomen

damit ist d) der Abstand d zwischen je zwei nicht unmittelbar gebundenen Atomen festgelegt.

Als Beispiel soll das Äthan-Molekül betrachtet werden. Liegt es in seiner bevorzugten Konformation vor, bei der die Wasserstoffatome gestaffelt sind (Punktsymmetrie $\bar{3}$), so besitzt es folgende interne Koordinaten:

a) zwei Bindungsabstände (verschiedenen Typs)
$r_1 \equiv$ C-C, $r_2 \equiv$ C-H
b) zwei Bindungswinkel (unterschiedl.Art) $\Theta_1 \equiv$ C-C-H, $\Theta_2 \equiv$ H-C-H
c) Diederwinkel $\Phi_1 = \Phi_2 \equiv$ H-C-C-H
d) vier non-bond-Abstände (zwei verschiedene Typen)
$d_1 \equiv$ C-H, d_2, d_3, $d_4 \equiv$ H-H

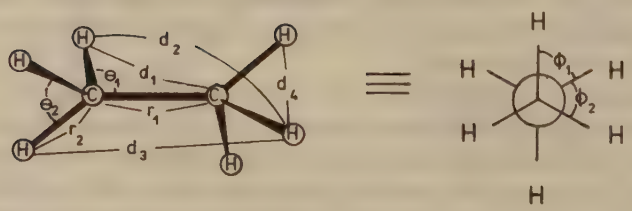


Abb. 11

Äthan

Ändert man die räumliche Anordnung des Moleküls, indem man z. B. die CH_3-Gruppen um die C-C-Einfachbindung dreht, so ändern sich nicht nur die Diederwinkel $\phi_1 \neq \phi_2$ und die non-bond-Abstände, sondern auch die übrigen internen Koordinaten, da das Molekül versucht, der Annäherung nicht gebundener H-Atome durch Bindungswinkel- und abstandsdeformation auszuweichen. Gegenüber der ursprünglichen Konformation ist das Molekül jetzt verspannt; die neue Anordnung ist energetisch ungünstiger. Ordnet man der unverspannten Konformation den Energiewert Null zu, so besitzen alle weiteren Konformationen, deren interne Koordinaten neue Werte annehmen, eine Energie größer Null. Sie wird als Strainenergie bezeichnet. Die ursprüngliche räumliche Anordnung des Moleküls kann aber auch durch Austausch eines H-Atoms gegen eine Methylgruppe verändert werden (d.h. man geht von Äthan zu Propan über). Durch diesen Einbau ergeben sich auch für die Teile des Moleküls Änderungen der internen Koordinaten, die ursprünglich dem Äthan angehörten. Damit sind Energieänderungen verbunden. Im Vergleich zum unverspannten Ausgangsmolekül besitzt das neue Molekül ebenfalls Strainenergie. Entsprechend den vier Klassen von internen Koordinaten zerlegt man die Strainenergie in vier Terme.

$$(1) \quad E_{Strain} = E_r(r) + E_\Theta(\Theta) + E_\phi(\phi) + E_{nb}(d)$$

Mit Gleichung (1) kann man nun für ein beliebiges Molekül - ausgehend von einem Strukturvorschlag - die Strainenergie und die optimale Geometrie berechnen, indem man durch Variation der Atomkoordinaten das Minimum der Strainenergie sucht.
Dafür wurden verschiedene selbstkonsistente Verfahren entwickelt, die alle ähnliche Energiefunktionen verwenden und als Nullpunkt der Strainenergie die räumliche Anordnung verschiedener einfacher Moleküle (z.B. n-Alkane, Cyclohexan) zur Norm erheben.

a) Für Deformationen der Bindungslängen und Bindungswinkel gegenüber dem strainfreien Vergleichswert wird das Hooke'sche Gesetz als gültig angenommen, wobei oft ein kubisches Korrekturglied hinzugefügt wird, um auch große Abweichungen richtig zu beschreiben.

(2) $E_r = \Sigma (1/2\ k_r \cdot (r-ro)^2 + 1/6\ k_r' \cdot (r-ro)^3)$

(3) $E_\Theta = \Sigma (1/2\ k_\Theta \cdot (\Theta - \Theta_o)^2 + 1/6\ k_\Theta' \cdot (\Theta - \Theta_o)^3)$

Summiert wird über alle Bindungen bzw. Bindungswinkel des Moleküls. Die Größen r_o und Θ_o sind die strainfreien Vergleichsparameter, k_r und k_Θ stellen die Kraftkonstanten dar.

b) Die Torsionsenergie E_Φ wird durch eine cos-Funktion wiedergegeben. Für eine dreifache Rotationsbarriere, wie sie z. B. im Äthan vorliegt, gilt:

(4) $E_\Phi = 1/6\ \Sigma k_\Phi \cdot (1+\cos 3\Phi)$ oder auch

(4a) $E_\Phi = \Sigma\ (1/6\ k_\Phi \cdot (1+\cos 3\Phi) + 1/2\ k_\Phi' \cdot (1-\cos 6\Phi))$

Der Wert k_Φ stellt die Energiebarriere dar.

c) Die non-bond-Energieanteile, die sich über kurze Entfernungen als Abstoßung, über große Abstände als London'sche Attraktionskräfte auswirken, werden bei den einzelnen Verfahren verschieden behandelt.
Die beiden meist verwendeten Funktionen sind ein Lennard-Jones- und ein Buckingham-Potential.

(5a) $E_{LJ}\ (d) = a/d^{12} - b/d^6$

(5b) $E_B\ (d) = a'\ e^{-b'/d} - c'/d^6$

Alle Funktionen ähneln aber in ihrem Verlauf der Morse-Funktion mit einem abgeflachten Minimum.

d) In manchen Verfahren werden Kopplungen zwischen den einzelnen Termen in Gleichung (1) besonders berücksichtigt.

2.1. Parametrisierung der Funktionen

1. Zur Parametrisierung der Potentialfunktionen E_r und E_Θ in Gleichung (1) werden Schwingungsspektren herangezogen[16]. Die gesamte intermolekulare Energie wird als Funktion der Atomkoordinaten r bei Abweichung von den Gleichgewichtskoordinaten r_0 als Taylor-Reihe formuliert.

(6) $V(r)=V(r_0)+\sum_\alpha(\partial V/\partial r_\alpha)\delta r_\alpha+1/2\sum_{\alpha\beta}(\partial^2 V/\partial r_\alpha\partial r_\beta)\delta r_\alpha\delta r_\beta+\ldots$

Der erste Term stellt die Strainenergie für eine gegebene Konformation r dar, wenn r_0 die Gleichgewichtslage bestimmt. Der zweite Term muß Null werden, wenn sich das System im Gleichgewicht befinden soll

(7) $\frac{\partial V}{\partial r_\alpha} = 0$

Der dritte Term in Gleichung (6) stellt die potentielle Energie bei Schwingungen des Moleküls um die Gleichgewichtskonformation dar. Terme höherer Ordnung werden vernachlässigt.

Aus der Gleichgewichtsbedingung $\frac{\partial V}{\partial r_\alpha} = 0$ ergibt sich:

(8) $\nabla V(r_0) = \nabla V(r) + F(r)\delta r = 0$

Dabei bedeutet $F_{\alpha\beta}$ die Matrix der zweiten Ableitungen

(9) $F_{\alpha\beta} = \partial^2 V/\partial r_\alpha \partial r_\beta$.

Löst man die Gleichung (8) nach δr auf, so erhält man

(10) $\delta r = F^{-1}_{\alpha\beta}(-\nabla V(r)) = -F^{-1}_{\alpha\beta}\cdot\nabla V(r)$.

Daraus folgt durch Einsetzen

(11) $r_0 = r + \delta r = r - F^{-1}\nabla V(r)$.

Aus dem 3. Term in Gleichung (6) lassen sich die für Gleichung (2) und (3) erforderlichen Kraftkonstanten gewinnen, indem für die einzelnen Variablen die Eigenwerte der Säkulargleichung für die Normalschwingungen bestimmt und in Korrelation zu experimentell bestimmten Schwingungsspektren gesetzt werden.

Schachtschneider u. Snyder [17)18)] haben an n-Alkanen und einigen verzweigten und cyclischen Alkanen gezeigt, daß dieser Ansatz zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung führt.

2. Die Energiebarrieren für Torsion um eine Bindung stammen aus Spektren und quantenmechanischen Berechnungen.

3. Die Parameter der Energiefunktionen, die Wechselwirkungen nicht gebundener Atome berücksichtigen, werden derart ausgewählt, daß sie Widersprüche in den ersten drei Energietermen in Gleichung (1) ausgleichen.
Um zwischen gemessenen und berechneten Ergebnissen die beste Anpassung zu gewährleisten, werden die Parameter nach einem Least-squares-Verfahren optimiert.

2.2. Minimierung

Für ein Molekül mit N Atomen sind 3 N kartesische Koordinaten simultan zu variieren, um das Energieminimum in einem 3 N-dimensionalen Raum zu finden. Lokale Minima, Energietäler und Sattelpunkte sollen dabei überschritten werden, um das wahre Minimum zu erreichen. Folgende Methoden werden häufig angewendet:

1. Steepest descent
Es wird angenommen, daß die Energiefläche nahe dem Minimum ein "Paraboloid" bildet, so daß Punkte gleicher Energie auf konzentrischen 'Linien' um den Extremwert liegen. Die Senkrechten zu diesen Linien (Gradienten) besitzen die größte Steigung (steepest descent). Das Minimum wird nun gesucht, indem man auf diesen Senkrechten den Punkt tiefster Energie bestimmt.
Das Programm verfährt dabei folgendermaßen:
Ein Atom nach dem anderen wird probeweise um ein Inkrement δ (10^{-2} Å) in ±x,±y,±z-Richtung verschoben. Der Betrag der

Energieabnahme wird abgespeichert.(Über δ entspricht er annähernd der partiellen Ableitung der Energie nach der betreffenden Koordinate). Dann werden simultan alle Atome um eine Strecke proportional zum abgespeicherten Wert in Richtung des günstigeren Wertes verschoben. Der Vorgang wird solange wiederholt (mit immer kleinerem δ), bis die Abnahme der Gesamtenergie einen Grenzwert unterschreitet.
Atome, die einen besonders großen Anteil an Strainenenergie liefern, werden besonders stark verschoben. Allerdings konvergiert diese Methode leicht bei lokalen Minima (die umso eher vorhanden sind, je größer die Struktur ist).

2. Pattern search[19)]
Wie bei steepest descent wird vom Startpunkt aus ein tiefer gelegener Punkt der Energiefläche gesucht. Die "erfolgreichen" Verschiebungen werden in einer Matrix abgespeichert (pattern of moves). Führen sie bei erneuter Anwendung wieder zum Erfolg, werden sie in einer zweiten Matrix abgespeichert. Das erste "Verschiebungsmuster" wird zum zweiten addiert und beide werden angewendet. Auf diese Art korrigiert sich das Verfahren selbst. Um falsche Minima zu vermeiden, werden abwechselnd Kohlenstoff- und Wasserstoffkoordinaten variiert.
Dieses Verfahren konvergiert schneller als steepest descent.
Andere Methoden sind:
3. Parallel tangents und
4. eine iterative Minimierung nach der Gauss-Newton -Methode.

Eine weitere Minimierungstechnik wurde in das für die vorliegende Arbeit verwendete Programm aufgenommen, die im folgenden beschrieben wird.

5. Fletcher-Powell-Minimierung
Ausgehend vom Startpunkt wird der Gradientenvektor gesucht. Der Vektor wird verdoppelt und das Minimum auf dieser Geraden

gesucht. Von diesem Punkt aus wird das Verfahren wiederholt und führt meist in etwa 4 Iterationen zum gesuchten Minimum.

2.3. Beschreibung des STRAIN-Programms[20)]

Das Molecular-Mechanics-Programm, das für die vorliegende Arbeit verwendet wurde, stammt von J. D. Andose, Univ. Princeton, USA. Da das Programm 81 SUBROUTINEN und FUNCTIONS enthält, soll nur eine allgemeine Beschreibung gegeben werden.

1. Eingabe

   1.1. Mit der ersten Steuerkarte kann man verschiedene "OPTIONS" vorwählen.

   a) Für Testzwecke liefert das Programm detaillierte Zwischenergebnisse, die sowohl Geometrie als auch Energie betreffen.

   b) Die Minimierung kann unterdrückt werden, so daß nur für die eingegebene Struktur Abstände, Winkel und zugehörige Energie berechnet werden.

   c) Für die vorliegende Arbeit wurde eine OPTION eingefügt, über die es möglich ist, aus internen Koordinaten (die man z. B. aus Dreiding-Modellen entnimmt), Atomkoordinaten zu berechnen.

   d) Für Wasserstoffatome kann man das Zentrum der Elektronendichte im Kern fixieren, oder aber, um Anisotropieeffekte zu vermeiden, um einen bestimmten Betrag in Richtung des zugeordneten Kohlenstoffatoms verschieben.

   e) Es stehen drei Kraftfeldmodelle mit ihren Parametern zur Verfügung (siehe Tabelle 2).

   f) Der Gang der Minimierung kann beeinflußt werden. Mehrere Atome können zu starren Gruppen zusammengefaßt werden und in diesem Verband ihre günstigste Anordnung suchen. Der Grenzwert der Energieabnahme ist vorwählbar. Außerdem kann die Minimierung über kartesische oder interne Koordinaten erfolgen.

1.2. Die zweite Steuerkarte wählt die Minimierungstechnik. Es stehen Pattern search, steepest descent, ein abgewandeltes Newton-Raphson- und das Fletcher-Powell-Verfahren zur Verfügung.

1.3. Der Name der Verbindung und
1.4. die Anzahl der Atome des Moleküls (max. 99) werden eingelesen (H-Atome müssen nicht eingegeben werden).

1.5. Für jedes Atom sind Koordinaten, Atomtyp, Ladung und Verknüpfung innerhalb des Moleküls anzugeben.

2. Arbeitsweise des Programms
Die Verknüpfungstabelle wird auf logischen Zusammenhang überprüft und noch fehlende H-Atome werden an sinnvoller Stelle eingefügt. Aromatische Ringe werden identifiziert. Je nach Element, Ladung und Verknüpfung werden den Atomen Kennzahlen zugeordnet. Darauf stützt sich die Klassifizierung der Bindungen, Winkel und non-bond-Abstände, die ihrerseits wieder mit einer Kenngröße versehen werden, der im "BLOCK DATA" ein strainfreier Vergleichsparameter zugeordnet ist. Danach wird nach dem vorgewählten Verfahren das Energieminimum gesucht.

3. Ausgabe
Koordinaten, Abstände, Winkel und zugehörige Anteile der Strainenergie werden für die Eingabe- und Endstruktur ausgedruckt. Für Abstände und Winkel des gleichen Typs wird der Mittelwert gebildet und die maximale Abweichung angegeben. Weiter wird aufgeschlüsselt, welchen Beitrag jedes Atom zu den einzelnen Energieanteilen liefert. Das letzte Ergebnis ist die berechnete Gesamt-Strainenergie und Bildungsenthalpie.
Abb. 12 zeigt als Beispiel den Ausdruck einer abschließenden Struktur/Strain-Analyse.

BIPHENYL (TWISTWINKEL = 52 GRAD)

**** STRUCTURE/STRAIN ANALYSIS ****

INTERACTION	CODE	NUMBER	INTERNAL COORDINATE MINIMUM	MAXIMUM	MEDIAN	AVERAGE	TOTAL STRAIN ENERGY	
STRETCH								
	4	10	1,091	1,095	1,093	1,094	0,053	
	15	12	1,394	1,402	1,398	1,397	0,245	
	31	1	1,485	1,485	1,485	1,485	0,191	
						TOTAL BOND STRAIN ENERGY =		0,49
BEND								
	33	12	119,049	120,486	119,768	120,000	0,023	
	35	20	118,478	121,057	119,768	119,906	0,050	
	81	4	120,464	120,486	120,475	120,470	0,007	
						TOTAL ANGLE STRAIN ENERGY =		0,08
TWIST								
	15	16	0,0	180,000	90,000	45,000	0,0	
	16	8	-0,010	0,043	0,017	0,009	0,007	
	19	24	-179,995	179,995	0,0	-0,003	0,006	
	85	4	-51,998	128,002	38,002	38,002	4,237	
						TOTAL TORSIONAL STRAIN ENERGY =		4,25
NONBOND								
	1	45	2,386	9,114	5,750	4,934	3,428	
	46	90	2,700	8,102	5,401	4,703	0,179	
	47	31	3,093	7,090	5,091	4,891	-0,026	
						TOTAL NONBONDED STRAIN ENERGY =		3,58
OUT-PLANE								
	1	10	0,004	0,054	0,029	0,032	0,0	
	4	2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
						TOTAL OUT-OF-PLANE STRAIN ENERGY =		0,0
STRETCH-BEND								
						TOTAL STRETCH-BEND STRAIN ENERGY =		0,0
TORSION-BEND								
						TOTAL TORSION-BEND STRAIN ENERGY =		0,0

**** TOTAL STRAIN ENERGY = 8,40 ****

Abb. 12

Beispiel einer abschließenden Struktur/Strain-Analyse

2.4. Anwendungsbereich der Force-Field-Berechnungen

Mit Molecular-Mechanics-Berechnungen kann man nicht nur Information über die Geometrie und die Strainenergie eines Moleküls erhalten. Untersuchungen über elektrostatische Effekte in polaren Verbindungen[21], Reaktionsgeschwindigkeiten[22], spektroskopische Daten[23], intermolekulare Kräfte in Kristallen[24] und Bildungsenthalpien[25] wurden mit Erfolg durchgeführt. Umfangreiche Berechnungen liegen für Kohlenwasserstoffe vor[26][27][28]. Aber auch bei Verbindungen mit Heteroatomen wie Ketonen, Estern, Amiden, Nitrilen, Thiolen und Thioäthern, Sulfoxiden, Silanen und Alkylhalogeniden führten Molecular-Mechanics-Berechnungen zu brauchbaren Ergebnissen. Auf die Grenzen des Force-Field- Modells stößt man aber, sobald man konjugierte Systeme betrachtet, da bei ihnen die Bindungslängen mit dem Bindungsgrad variieren.

3. Force-Field-Berechnungen für konjugierte Systeme

Für die vorliegenden Verbindungen (1) – (6) schienen Berechnungen ohne Berücksichtigung der Delokalisierung der π -Elektronen nicht mehr gerechtfertigt. Das Grundkonzept des Force-Field-Modells, ausgehend von der klassischen Mechanik, mußte deshalb durch quantenmechanische Überlegungen erweitert werden.
In der Literatur sind bisher zwei Wege dazu beschrieben.
1. Das π-System wird nach der Pariser-Parr-Pople-Methode getrennt berechnet[29]. Die dabei erhaltenen Energiewerte werden nach geeigneter Skalierung zu den Molecular-Mechanics-Ergebnissen addiert.

2. Nach der VESCF-Methode (Variable electronegativity self-consistent-field) werden Bindungsordnungen ermittelt, mit denen Bindungslängen und Kraftkonstanten modifiziert[30][31] werden. Die Kraftkonstanten sind für eine planare Anordnung des π -Systems berechnet (für die streng genommen σ, π – Trennung nur zulässig ist) und erst im Laufe der Minimierung wird der tatsächlichen Geometrie des

Moleküls Rechnung getragen. Die Skalierung der neuen Parameter wurde derart durchgeführt, daß die Eigenschaften des Butadien-Moleküls (Struktur, Energie, Rotationsbarriere) möglichst genau wiedergegeben werden konnten.

3. Für die vorliegende Arbeit wurde ein etwas verschiedener Lösungsansatz versucht.
Die Berechnungen für das π-System erfolgten mit Hilfe des HMO-Modells. Für das konjugierte System wurden die Bindungsordnungen ermittelt und zur Modifizierung der Force-Field-Parameter verwendet. Abweichungen von der ebenen Anordnung wurden durch Störungsrechnung 2. Ordnung berücksichtigt und Veränderungen der Geometrie während der Minimierung durch Veränderungen der Kraftkonstanten wiedergegeben. Zur Skalierung wurde das Biphenyl-Molekül verwendet. Die Verfahren der π-Elektronenberechnungen sollen kurz skizziert werden.
Die HMO-Methode (Hückel Molecular Orbital) wurde ursprünglich von E. Hückel 1931[32)] entwickelt. Folgende Voraussetzungen und Annahmen liegen zugrunde:

a) σ- und π-Elektronensystem werden getrennt betrachtet. Damit dies zulässig ist, muß das π-System eben sein.
b) Das σ-Gerüst baut sich aus sp^2- sp^2-Zweizentrenbindungen auf, die mit je zwei Elektronen besetzt sind.
c) Das π-System beschreibt man mit Hilfe von Mehrzentren-Molekülorbitalen, die den π-Elektronen freie Delokalisation über das betrachtete System erlauben. Die Molekülorbitale ψ werden durch Linearkombination von n Atomorbitalen Φ_μ beschrieben, die in ihrem Symmetrieverhalten den $2p_z$-Atom-Eigenfunktionen entsprechen.

$$(12) \quad \psi = \sum_{\mu=1}^{n} c_\mu \Phi_\mu \qquad n = \text{Zahl der Atome}$$

Die Faktoren c_μ sind voneinander unabhängige Parameter.

Diese Molekülorbitale sind Näherungen für Eigenfunktionen eines entsprechenden Einelektronen-Hartree-Fock-Operators $\mathcal{H}$.

(13) $\mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi$

Den zugehörigen Energiewert erhält man näherungsweise.

(14) $$\varepsilon = \frac{\langle\psi|\mathcal{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Bei Vernachlässigung der differentiellen Oberlappung (NDO) zweier verschiedener Atomorbitale ϕ_ς und ϕ_μ d.h.

(15) $$\phi_\varsigma\ \phi_\mu = 0$$

und mit der Normierungsbedingung

(16) $$\sum_{\mu=1}^{n} c_\mu{}^2 = 1$$

ergibt die Variationsrechnung

(17) $$d\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_1}\,dc_1 + \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_2}\,dc_2 + \ldots + \frac{\partial\varepsilon}{\partial c_n}\,dc_n = 0$$

n resultierende Gleichungen, die sog. Säkulargleichungen. Darin stellen die Koeffizienten c_μ die Unbekannten dar.

(18) $$\sum_{\mu=1}^{n} c_\mu (H_{\varsigma\mu} - \delta_{\varsigma\mu}\varepsilon) = 0$$

(19) $$H_{\varsigma\mu} = \int \phi_\varsigma \mathcal{H} \phi_\mu \, d\tau$$

Die Integrale $H_{\varsigma\mu}$ werden nicht berechnet, sondern als Parameter behandelt.

Nichttriviale Lösungen ergeben sich, wenn die Säkulardeterminante identisch Null ist.

(20) $$|H_{\varsigma\mu} - \delta_{\varsigma\mu}\varepsilon| = \begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22}-\varepsilon & \cdots & \\ \cdot & \cdot & \cdots & \\ \cdot & \cdot & \cdots & \\ \cdot & \cdot & \cdots & \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

"Hückel-Matrix"

Die Diagonalelemente $H_{\mu\mu}$, die sog. Coulomb-integrale bekommen einen festen Wert α_μ zugeordnet, der dem Atomorbital Φ_μ entspricht und vom Rest des Moleküls unabhängig ist. Den Nichtdiagonalelementen $H_{\varrho\mu}$, den sog. Resonanzintegralen wird der feste Wert $\beta_{\varrho\mu}$ zugeordnet, der nur von den Atomorbitalen Φ_ϱ und Φ_μ abhängt. Sind Φ_ϱ und Φ_μ Atomorbitale nicht benachbarter Atome, so wird $\beta_{\varrho\mu} = 0$.
Die Determinante (20) kann nun folgendermaßen formuliert werden:

$$(21) \qquad \begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \alpha_2 - \varepsilon & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_{n1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_n - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Man erhält durch sie ein Polynom n-ten Grades in der Unbekannten ε

$$(22) \qquad P(\varepsilon) = 0$$

dessen n Wurzeln $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_n$ die gesuchten Energie-Näherungswerte darstellen. Die Koeffizienten c_μ (die sog. Hückelkoeffizienten) erhält man anschließend aus den Säkulargleichungen (18) durch Einsetzen der Energiewerte ε_j.
Während die HMO-Methode den Elektronenspin nicht berücksichtigt, wird bei der Pariser-Parr-Pople-Methode ausgehend von Hückel-Orbitalen über Slater-Determinanten der wechselseitigen Coulomb'schen Abstoßung der Elektronen Rechnung getragen (configuration interaction(CI).
Die VESCF-Methode[33] (variable electronegativity selfconsistent-field) basiert auf der Pariser-Parr-Methode. Es werden dabei zusätzlich induktive Effekte des σ-Systems berücksichtigt.

3.1. Biphenyl als Testbeispiel

Bei den Konformeren (1) bis (4) liegt ein o,o'-substituiertes Biphenyl als konjugiertes System vor. Dafür wurden mit einem HMO-Programm Bindungsordnungen und Bindungs-Bindungspolarisierbarkeiten ermittelt.
Die Force-Field-Berechnungen erfolgten mit dem von Allinger 1973 entwickelten und parametrisierten Kraftfeld(Tab. 2). Um die Selbstkonsistenz zu wahren, wurde versucht, weitgehend seinen Vorschlägen[30)31)] zu folgen, wenn Änderungen der Funktionen und Parameter zur Berücksichtigung der Konjugation nötig waren. Die Anwendung des HMO-Modells erfolgte nach E. Heilbronner und H. Bock[34)].

1. Die Bindungslängen r_o in konjugierten Systemen sind eine Funktion der Bindungsordnung p_{ij}. Für eine C_{sp^2}-C_{sp^2}-Bindung wurde aus experimentellen Daten folgende Beziehung ermittelt:

(23) $r_o = 1.511 - 0.179\ p_{ij}$ [Å]

Die Bindungsordnungen p_{ij} nehmen Werte zwischen 0 und 1 an, so daß sich der ganze Bereich zwischen 1.332 Å für eine Doppelbindung und 1.511 Å für eine sp^2-sp^2-Einfachbindung ergibt.
Für die zugehörige Kraftkonstante k_r gilt:

(24) $k_r = 5.0 + 4.6\ p_{ij}$ [dyn/cm]

2. Die idealen Bindungswinkel Θ_o des konjugierten Systems betragen 120°. Für Deformationen der Winkel zwischen den Phenylringen und der Winkel zu den Substituenten mußten neue Kraftkonstanten k_Θ gesucht werden. Es wurde angenommen, daß k_Θ linear vom Bindungsgrad p_{ij} abhängt, so daß zwischen den entsprechenden k_Θ-Werten für C-C-C und C=C-C-Winkel interpoliert wurde.

3. Die Konjugationsenergie des delokalisierten π-Systems wird bei Torsion der beiden Ringe des Biphenyls um den Diederwinkel Φ angenommen.

$$(25)\quad E_{conj.}(\Phi) = E(\Phi) - E(90^{o})$$

Die Gesamt-π-elektronenenergie beträgt entsprechend:

$$(26)\quad E_{conj.} = E(0^{o}) - E(90^{o})$$

Beim HMO-Modell wird die Gesamt-π-elektronenenergie für ein iso-konjugiertes System mit Z Zentren und Z_{π} π-Elektronen folgendermaßen berechnet:

$$(27)\quad E_{conj.} = \sum_{J=1}^{Z} b_J \cdot \varepsilon_J = \sum_{J=1}^{Z} b_J(\alpha + x_J\beta) = Z_{\pi}\alpha + X_{\pi}\beta$$

Die ε_j stellen die Energiewerte dar, die man als Lösungen der Säkulargleichungen erhält (siehe voriger Abschnitt). Das Coulombintegral α und das Resonanzintegral β sind negative Energiegrößen, x_J ist ein dimensionsloser Eigenwertkoeffizient. Die Summe der Besetzungszahlen b_J ergibt die Anzahl der π-Elektronen.
Der dimensionslose Koeffizient X_{π} des β-Anteils der Gesamt π-elektronenenergie beträgt

$$(28)\quad X_{\pi} = \sum_{J=1}^{Z} b_J X_J$$

Die allgemeine Bindungsordnung $p_{\mu\nu}$ zwischen den $2p_z$-Atomorbitalen zweier beliebiger Zentren μ und ν ist über die Hückelkoeffizienten $C_{J\mu}$, $C_{J\nu}$ folgendermaßen definiert:

$$(29)\quad p_{\mu\nu} = \sum_{J=1}^{Z} b_J C_{J\mu} C_{J\nu}$$

Wird das konjugierte System substituiert, oder wird die ebene Anordnung verlassen, so muß sich das auf das Coulombintegral α bzw. das Resonanzintegral β auswirken. Durch Störungsrechung 1. und 2. Ordnung wird ver-

sucht, die Änderungen quantitativ zu erfassen.

a) Die Störung $\delta\alpha_\varrho$ (durch Substituenten) wird über einen Parameter h_ϱ erfaßt

(30) $\alpha_\varrho' = \alpha + \delta\alpha_\varrho = \alpha + h_\varrho \beta$

b) Die Störung $\delta\beta_{\varrho\sigma}$ (im Falle des Biphenyls durch Verdrillung der Ringe bezügl. der Verknüpfung $\varrho\sigma$) wird über einen Parameter $k_{\varrho\sigma}$ berücksichtigt.

(31) $\beta'_{\varrho\sigma} = \beta + \delta\beta_{\varrho\sigma} = k_{\varrho\sigma}\beta$

$\delta\beta_{\varrho\sigma}$ ändert die Gesamt-π-elektronenenergie.

(32) $\delta E_\pi = E_\pi' - E_\pi = (X_\pi' - X_\pi)\beta = 2p_{\varrho\sigma}\delta\beta_{\varrho\sigma} + \pi_{\varrho\sigma,\varrho\sigma}\frac{\delta\beta^2_{\varrho\sigma}}{\beta}$

Ein Vergleich mit der in eine Taylor-Reihe entwickelten Änderung der Gesamt-π-elektronenenenergie ergibt

(33) $\frac{\partial E_\pi}{\partial\beta_{\varrho\sigma}} = 2p_{\varrho\sigma}$ (Störung 1. Ordnung)

(34) $\frac{\partial^2 E_\pi}{\partial\beta^2_{\varrho\sigma}} = \frac{2}{\beta}\pi_{\varrho\sigma,\varrho\sigma}$ (Störung 2. Ordnung)

$p_{\varrho\sigma}$ ist die allgemeine Bindungsordnung (29), $\pi_{\mu\nu,\varrho\sigma}$ die Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeit (Störung von $p_{\mu\nu}$ durch $\delta\beta_{\varrho\sigma}$)

(35) $\pi_{\mu\nu,\varrho\sigma} = \sum_J \sum_{K\neq J} \frac{(c_{J\varrho}c_{K\sigma} + c_{J\sigma}c_{K\varrho})(c_{J\mu}c_{K\nu} + c_{J\nu}c_{K\mu})}{x_J - x_K}$

Für eine Torsion des Biphenyls um ϕ gilt

(36) $\delta\beta_{\varrho\sigma} = -\beta(1-\cos\phi)$,

so daß sich die Gesamt-π-elektronenenergie gemäß (32) ändert:

(37) $\delta^{(2)}E_\pi = \beta[2p_{\varrho\sigma}(\cos\phi - 1) + \pi_{\varrho\sigma,\varrho\sigma}(\cos\phi - 1)^2]$

Zur Skalierung wurde die Näherungsformel

(38) $E_{conj.} = A\, p_{\varrho\sigma}^2$ [Kcal/Mol] verwendet, wobei

der Parameter A durch Anpassung an die Rotationsbarrieren für Äthylen, Stilben und Butadien gewonnen wurde.
Um nachzuprüfen, ob die vorher beschriebenen Überlegungen und die Skalierung zu einem brauchbaren Ergebnis führten, wurde die Rotationsbarriere von unsubstituiertem Biphenyl berechnet.
Im Kristall nimmt Biphenyl eine planare Konformation ein[35)36)37)] mit einem Bindungsabstand von 1.507 Å zwischen den Ringen[36)]
In der Gasphase oder in Lösung liegt es vertwistet vor. Spektrometrische Messungen[38)] und Elektronenbeugung[39)] deuten auf einen Diederwinkel von 20° bzw. 42°. Die Ergebnisse von CNDO-Berechnungen[40)41)], π-Elektronen-[42)] und AbInitio-Rechnungen[43)] gibt Tabelle 1 wieder.
Abb. 13 zeigt die Ergebnisse, die das modifizierte Molecular-Mechanics-Programm liefert.
Bei der Torsion der Phenylringe um die gemeinsame Achse treten zwei Maxima der Energie auf. Die höhere Energiebarriere beim Torsionswinkel $\Phi = 0°$ mit 4.7 Kcal/Mol ist gegenüber dem Maximum bei $\Phi = 90°$ mit 1.59 Kcal/Mol destabilisiert. Die günstigste Konformation liegt bei $\Phi = 48°$ vor, mit einem Phenyl-Phenyl-Abstand von 1.487 Å. Für die planare Anordnung wurde die entsprechende Bindungslänge mit 1.514 Å berechnet (Röntgenstruktur 1.507 Å)[36)]. Die Anwendung des erweiterten STRAIN-Programms führte somit zu einem Ergebnis, das mit experimentellen und theoretischen Befunden der π-Elektronenberechnungen im Einklang war.

3.2. Anwendung des erweiterten Programms auf Tetrabenzo-[a,c,q,i]-cyclododecane und -dodecene

Mit dem erweiterten Force-Field-Programm wurden die Isomerenpaare (1),(2) und (5),(6) untersucht, wobei von den Atomkoordinaten der Kristallstrukturen ausgegangen wurde. Die Abb. 14,15,16, und 17 zeigen Abstände und

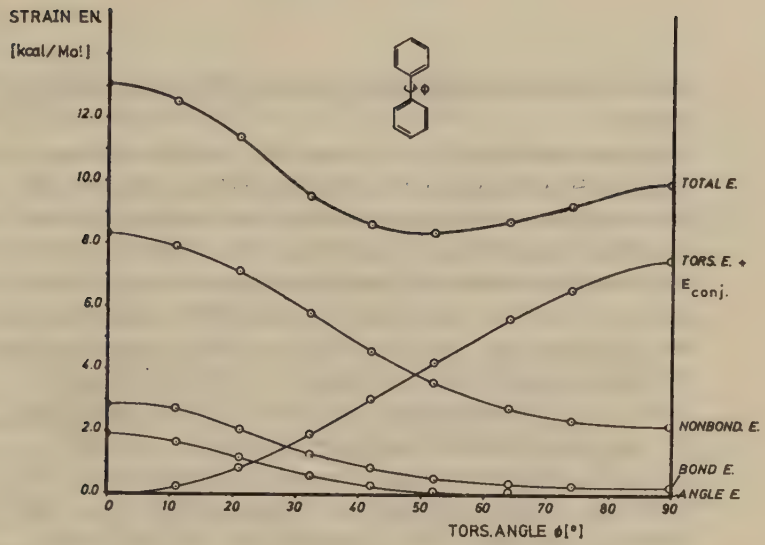


Abb. 13 Strainenergie des Biphenyls in Abhängigkeit von Torsionswinkel

Tabelle 1 Gemessene und berechnete Gleichgewichtsgeometrie und Rotationsbarriere von Biphenyl

Art der Untersuchung	Literaturangabe	Gleichgewichtstorsionswinkel zwischen den Ringen	Gleichgewichtsabstand r zwischen den Ringen	Abstand zwischen d.Ringen b.$\Phi = 0^{o}$	Rotationsbarriere kcal/Mol
Röntgenstrukturanalyse	35 36 37	0° 0° 0°	1.506 Å 1.507 Å 1.497 Å	1.506 Å 1.507 Å 1.497 Å	
Spektroskop. Messung	38	20°			
Elektronenbeugung	39	42°			
π-Elektronenberechnung	42 30	35° 50°	1.487 Å	1.490 Å	6.0 bei $\phi = 0°$, 3.3 bei $\phi = 90°$ ~5.0 bei $\phi = 0°$, <5.0 bei $\phi = 90°$
CNDO-Berechn.	40 41	90° 90°	1.397 Å		4.9 bei $\Phi = 0^{o}$ 5.0 bei $\Phi = 0^{o}$
Ab-initio-berechnung	43	32°	1.534 Å	1.546 Å	1.2 bei $\Phi = 0^{o}$ 4.5 bei $\Phi = 90^{o}$

Winkel, die experimentelle und theoretische Konformationsanalyse liefern.

a) Bei der meso-Form (1) (Abb. 14) wird der Abstand zwischen den Phenylringen mit 1.478 Å gegenüber 1.496 Å in der Kristallstruktur beträchtlich verkürzt. Der Zwölfring gleicht das dadurch aus, daß die Winkel AAF und AFG aufgeweitet und die Bindungen FG zwischen Phenylring und o-Substituenten gestreckt werden. Die größten Abweichung liegt bei den Bindungen GG zwischen den CH_2-Gruppen vor, die von 1.526 Å auf 1.560 Å gedehnt werden. Der Torsionswinkel FGGF wird von 54.3° auf 46.6° verringert. Trotz aller Veränderungen wird der Zwölfring kaum aufgeweitet, die non-bond-Abstände GG werden nur unwesentlich vergrößert (~0.19 Å). Die Bindungslängen innerhalb der aromatischen Ringe nehmen ab, je weiter sie vom Substituenten entfernt sind. Dieser Trend ist allerdings nicht so ausgeprägt wie bei den Röntgenstrukturergebnissen. Der Torsionswinkel FAAF wird von 98.8° auf 99.1° bzw. 97.9° verändert.

b) Für die racemische Verbindung (2) gilt im Wesentlichen dasselbe wie für (1). Die Ergebnisse von Experiment und Berechnung weichen jedoch nicht so stark voneinander ab. So findet sich beim Bindungsabstand GG fast kein Unterschied, während bei (1) gerade hier die größte Abweichung vorlag. Der Torsionswinkel FGGF wird von 173.1° auf 168.0° etwas verringert, die non-bond-Abstände GG nehmen um etwa 0.16 Å zu. Der Torsionswinkel FAAF mit 67.2° nimmt um 1.2° ab (Abb. 15).

c) Beim ungesättigten cis-cis-Analogen (5) stimmen die theoretischen und experimentellen[7] Befunde recht gut überein. Die Werte für die Winkel unterscheiden sich nur wenig und auch die Abstände innerhalb der Phenylringe sind vergleichbar (für die Röntgenstrukturergebnisse wurde keine Korrektur bezüglich thermischer Bewegung durchgeführt, so daß die tatsächlichen Werte für die Bindungslängen um etwa 1 % höher liegen). Der Torsionswinkel FGGF wird von 2° auf 0.4° verkleinert, die non-bond-Abstände GG nehmen

um 0.05 Å zu. Der Twistwinkel ϕ zwischen den Phenylringen erfährt die größte Änderung von 70° auf 76° (Abb. 16).

d) Das ungesättigte trans-trans-Isomere (6)[9] zeigt zwar bezüglich der Phenyl-Phenyl-Abstände größere Übereinstimmung als (5), die entsprechenden Winkelwerte am Kohlenstoffatom F weichen jedoch etwas mehr voneinander ab. Der Twistwinkel zwischen den Phenylringen wird von 55.7 auf 57° vergrößert. Die non-bond-Abstände GG nehmen um etwa 0.05 Å ab (Abb. 17).

e) Bei den Konformeren (3) und (4), die bisher noch nicht dargestellt wurden, erschien eine theoretische Berechnung sinnvoll. Die Atomkoordinaten, die nach Dreiding-Modellen aus Abständen und Winkeln ermittelt wurden, ergaben nur geringe Strainanteile E_r, E_Θ und E_ϕ, jedoch einen sehr hohen Anteil, der von non-bond-Wechselwirkungen herrührte. Die Eingabestrukturen waren deshalb so ungünstig, daß kein Energieminimum gefunden wurde. Die cis-cis-Konformation (1a), die auf Grund früherer Annahmen erwartet wurde[14], konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig untersucht werden. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß sie gegenüber (1) um etwa 10Kcal/Mol destabilisiert ist.

f) Da sich das Konformere (1) durch Erhitzen irreversibel in (2) umlagert, sollte (1) eine höhere Strainenergie besitzen. Die Energieanteile E_r, E_Θ und E_ϕ sind auch um 1.6 kcal/Mol, 1.93 Kcal/Mol und 2.8 kcal/Mol höher als bei (2), aber die non-bond-Wechselwirkungen der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen, vor allem derjenigen, die in den Zwölfring ragen, verschieben die Energiebilanz derart, daß die meso-Verbindung (1) etwas begünstigt wird. Die Gesamtstrainenergie, die die Minimierung liefert, betrug 24.5 kcal/Mol für (1) und 26.06 kcal/Mol für (2).
Ein steilerer Verlauf des Potentials E_ϕ des Biphenyls für große Twistwinkel ϕ in Abb. 13 müßte den experimentellen Befund besser wiedergeben. Es wäre sinnvoller gewesen, für die Gesamtenergie

einen Kurvenverlauf anzunehmen, wie ihn die Ab-initio-Rechnung[43] liefert. Entgegen den Ergebnissen der π-Elektronenberechnungen[30][31][42] wird dabei die höhere Energiebarriere bei $\phi = 90^{o}$ vorgefunden. Allerdings ergibt die Ab-initio-Rechnung einen größeren Bindungsabstand zwischen den Phenylringen als das Experiment, deshalb wurde bei der Wahl der Parameter in dieser Arbeit das Ergebnis π-Elektronenberechnung zugrunde gelegt.

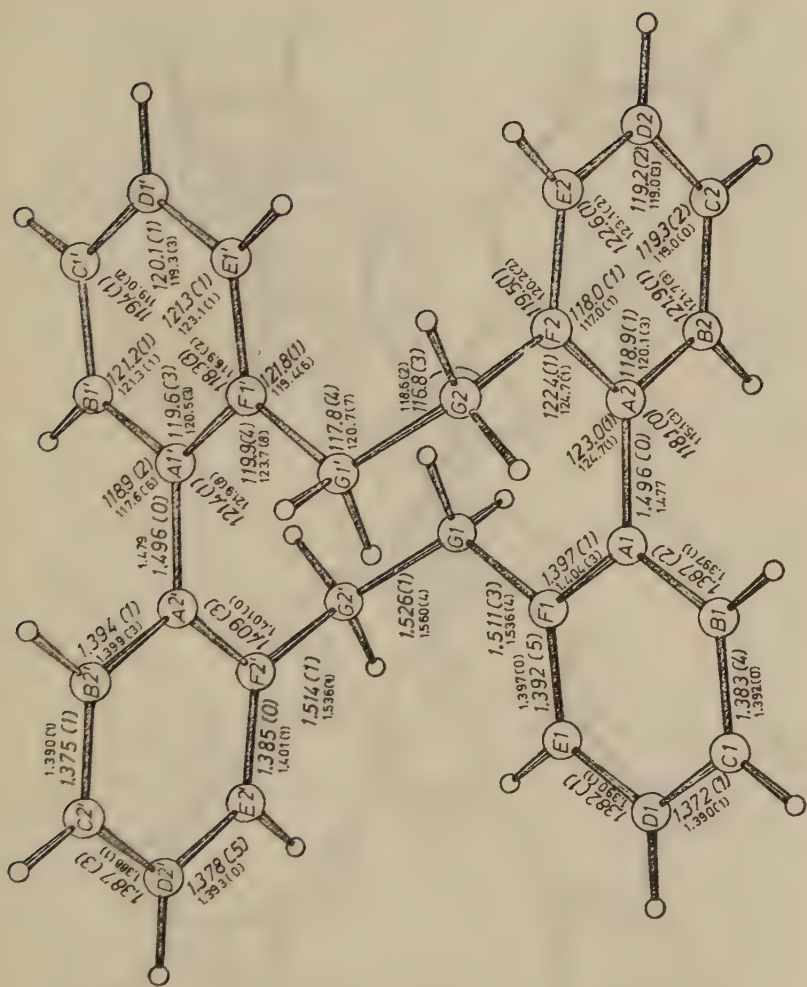


Abb. 14 Nach I gemittelte Abstände und Winkel in der meso-Form (1) des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans.

Große Ziffern geben die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an, kleine Ziffern die Ergebnisse der Force-Field-Berechnung.

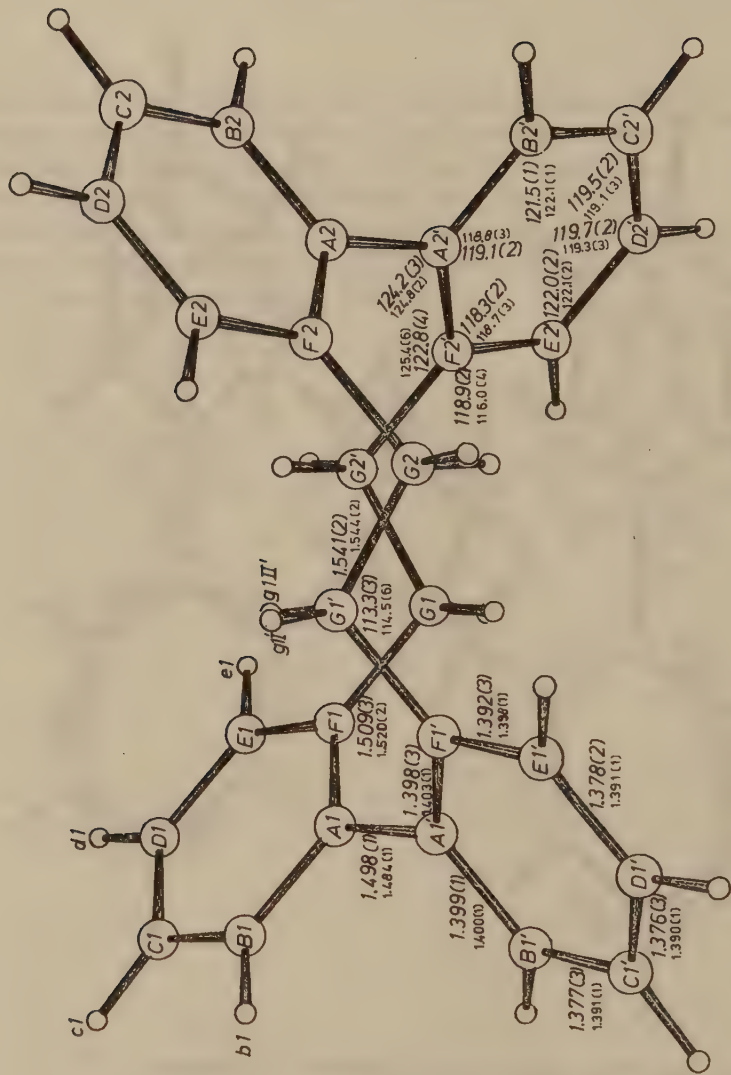


Abb. 15 Nach 222 gemittelte Abstände und Winkel im Racemat des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans.

Große Ziffern geben die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an, kleine Ziffern die Ergebnisse der Force-Field-Berechnungen.

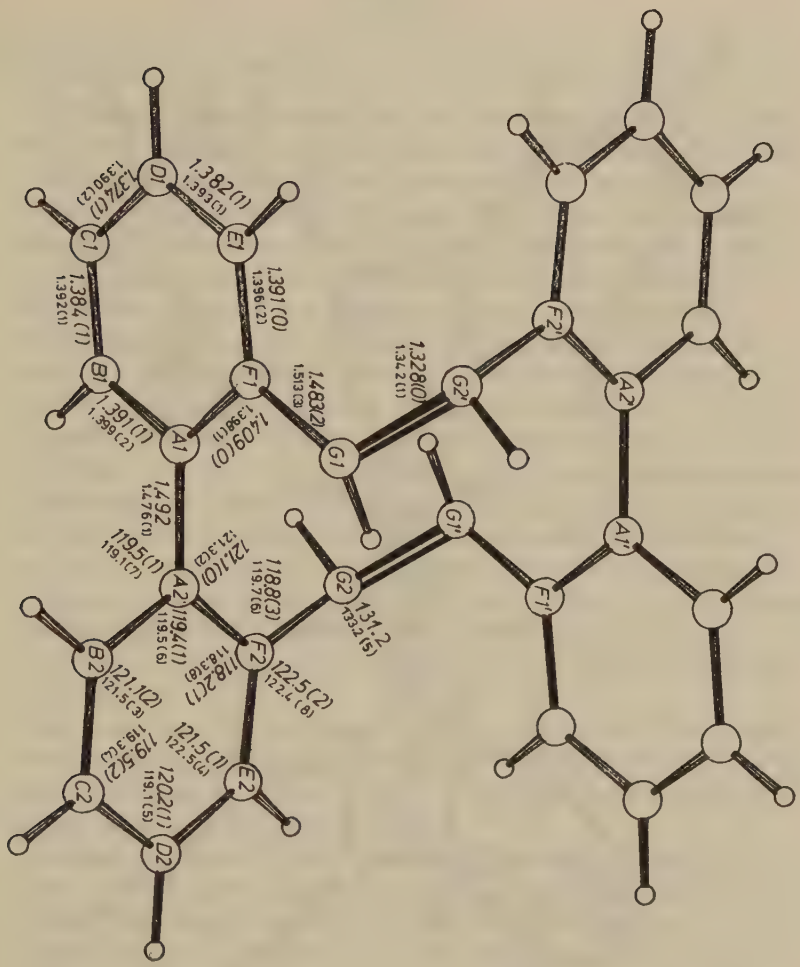


Abb. 16 Nach $\frac{2}{m}$ gemittelte Abstände und Winkel im cis-cis-Konformeren des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecens

Große Ziffern geben die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an, kleine Ziffern die Ergebnisse der Force-Field-Berechnung.

Abb. 17 Nach 222 gemittelte Abstände und Winkel im trans-trans-Konformeren des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecens

Große Ziffern geben die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an, kleine Ziffern die Ergebnisse der Force-Field-Berechnungen.

V. Vergleich der Methoden Röntgenstrukturanalyse/Force-Field-Berechnungen

Die Force-Field-Modelle stützen sich bei der Auswahl und Skalierung der Funktionen und Parameter auf einen großen Satz von experimentellen Daten. Die Anwendung auf weitere Systeme stellt im Hinblick darauf eine Art Inter- bzw. Extrapolation dar. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Ergebnisse zu betrachten, die das erweiterte STRAIN-Programm lieferte.
Die Röntgenstrukturanalyse gibt die Bindungsabstände der Moleküle im Kristallverband auf ca. 4-5 Tausendstel Å genau an. In Lösung oder im gasförmigen Zustand können die Moleküle jedoch in ihrer Konformation variieren, da sie nicht mehr durch intermolekulare Kräfte (unbekannter Größe) in einer starren Anordnung festgehalten werden.
Die Force-Field-Modelle betrachten isolierte Moleküle. Innerhalb einer homologen Reihe ist es bei geeigneter Parametrisierung, gestützt auf eine große Anzahl von vorhandenen Meßergebnissen, möglich, mit der Genauigkeit der Röntgenstrukturanalyse Vorhersagen für eine unbekannte Verbindung zu treffen. Wendet man das Verfahren jedoch auf eine neue Verbindungsklasse an, so sind die Aussagen evtl. nur noch qualitativ richtig. Trotzdem reicht dieses Ergebnis in vielen Fällen aus, um Auskunft über die Stabilität, Reaktivität oder den Einfluß von Substituenten eines Moleküls zu erhalten.
Zuverlässige theoretische Aussagen über die Struktur einer Molekel macht die Ab-initio-Rechnung. Sie ist bisher nur für Moleküle bis zur Größe des Biphenyls anwendbar, deshalb konnten die vorliegenden Verbindungen nicht mit dieser Methode untersucht werden.
Der Bedarf an Rechenzeit für die Strukturaufklärung eines Moleküls der Größe der vorliegenden Verbindungen ($C_{28}H_{24}$) durch Force-Field-Berechnungen beträgt bei der CDC 3300 etwa 3 Stunden, gegenüber ca. 13 Stunden, die für die Röntgenstrukturbestimmung erforderlich sind, wobei im letzteren Fall zuvor noch ca. 3 Wochen Meßzeit auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer benötigt werden.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur zweier Konformerer des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans, die zueinander diastereoisomer sind, auf röntgenographischem Wege aufgeklärt.
Dabei zeigte sich, daß bei der niedriger schmelzenden Form (1) Fp. = 260-261°C beide Bismethyleneinheiten in cis-Anordnung vorliegen, wie es auf Grund der Spektren bereits vermutet wurde[14].
(1) stellt eine meso-Form dar.
Bei der höher schmelzenden Form (2) Fp. = 267-268°C sind die Bismethyleneinheiten dagegen trans verknüpft. Bei diesem Konformeren ist optische Aktivität möglich, da die Biphenyleinheiten R, R oder S, S-Konfiguration besitzen.
Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse legen den Schluß nahe, daß die räumliche Anordnung des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans von zwei Faktoren bestimmt wird.

1. Das Biphenylsystem versucht, einen Torsionswinkel zwischen den Ringen einzunehmen, bei dem eine Delokalisierung der π-Elektronen möglich ist, die Abstoßung zwischen den ortho-Substituenten aber weitgehend vermieden wird.

2. Die Äthanbrücke erzwingt eine Staffelung ihrer Wasserstoffatome.

Bei der meso-Form (1) überwiegt der zweite Einfluß. Die Ringe der Biphenyleinheiten stehen nahezu senkrecht aufeinander. Die Bismethylengruppen nehmen eine gauche-Butan-Stellung ein.
Beim Racemat (2) ist ein kleinerer Torsionswinkel der Phenylringe möglich (67.2°). Außerdem kann die Äthanbrücke eine anti-Butan-Anordnung finden, so daß dieses Konformere begünstigt ist.

Die röntgenographisch bestimmten Strukturen wurden anschließend theoretischen Berechnungen nach der Force-Field-Methode zugrunde gelegt. Weiter wurde ein analoges ungesättigtes Isomerenpaar (5),(6) bekannter Struktur in den Kreis der Betrachtungen einbezogen.

Da das Force-Field-Modell jedoch die Delokalisierung der π-Elektronen in konjugierten Systemen nicht berücksichtigt, wurde zunächst in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, ein Molecular-Mechanics-Programm durch quantenmechanische Überlegungen nach dem HMO-Modell zu erweitern.
Mit diesem abgewandelten Programm konnten nun die energetischen und sterischen Verhältnisse der Biphenylmolekel in Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Befunden der π-Elektronenberechnungen wiedergegeben werden. Auf die Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecane und -dodecene angewendet lieferte das modifizierte Programm Ergebnisse, die mit denen der Röntgenstrukturbestimmung im Wesentlichen im Einklang sind.
Weitere, bisher nicht dargestellte Konformere des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans, die nach Modellbetrachtungen wenig verspannt sein sollten, liegen nach Aussagen der Rechnungen energetisch bedeutend höher.

Tabelle 2 Funktionen und Parameter des STRAIN-Programms

1.) Force-Field nach N.L.Allinger (1971)[25]

$E_r = 0.5 \cdot k_r \cdot (r-r_0)^2 \cdot 143{,}96$

$E_\Theta = 0.5 \cdot k_\Theta ((\Theta-\Theta_0)^2 - 0.007 \cdot (\Theta-\Theta_0)^3) \cdot 0.0439$

$E_\Phi = 0.5 \cdot k_\Phi \, (B+\cos(n \cdot \Phi))$

Bei C-C=C-C-Torsion wird ein Korrekturglied $A \cdot (1+\cos\Phi)$ addiert.

$E_{nb} = (A \cdot e^{-B \cdot d} - \left(\frac{c}{d}\right)^6) \cdot 143{,}96$

$E_{\text{out of plane}} = 0.5 \cdot k_r \cdot \vartheta^2 \cdot 143{,}96$

$E_{r\Theta} = k_{r\Theta} \cdot (\Theta-\Theta_0) \cdot [(r_1-r_0)+(r_2-r_0)]$

2.) Force-Field nach P.v.R. Schleyer[20]

$E_r = 0.5 \cdot k_r \cdot (r-r_0)^2 \cdot 143{,}96$

$E_\Theta = 0.5 \cdot k_\Theta \cdot ((\Theta-\Theta_0)^2 - 0.55 \cdot (\Theta-\Theta_0)^3) \cdot 143{,}96$ (Winkel im Bogenmaß)

$E_\Phi = 0.5 \cdot k_\Phi \cdot (B+\cos(n \cdot \Phi))$

$E_{nb} = (A \cdot e^{-B \cdot d} - \left(\frac{c}{d}\right)^6) \cdot 143{,}96$

3.) Force-Field nach N.L.Allinger (1973)[30]

$E_r = 0.5 \cdot k_r \cdot ((r-r_0)^2 - 2.0 \cdot (r-r_0)^3) \cdot 143.96$

$E_\Theta = 0.5 \cdot k_\Theta \cdot ((\Theta-\Theta_0)^2 - 0.006 \cdot (\Theta-\Theta_0)^3) 0.0439$

$E_\Phi = 0.5 \cdot k_\Phi \, (B + \cos(n \cdot \Phi))$

$E_{nb} = (A \, e^{-B \cdot d} - \left(\frac{c}{d}\right)^6) \cdot 143{,}96$

$E_{\text{out of plane}} = 0.5 \cdot k_r \cdot \vartheta^2 \cdot 143{,}96$

$E_{r\Theta} = k_{r\Theta} \cdot (\Theta-\Theta_0) \cdot [(r_1-r_0) + (r_2-r_0)]$

$E_{\Theta\Phi} = k_{\Theta\Phi} \, (1+\cos(3\Phi)) \cdot [(\Theta_1-\Theta_0) + (\Theta_2-\Theta_0)]$

$k_{\Theta\Phi} = -0.011$ für eine C-C-C-C-Anordnung, für andere Anordnungen gilt: $k_{\Theta\Phi} = 0$

Mit den anschließend aufgeführten Parametern ergibt sich die Energie in Kcal/Mol.

Parameter für E_r	Nach Allinger (1971)		Nach v. Schleyer		Nach Allinger (1973)	
Verknüpfung	r_o	k_r [mdyn/Å]	r_o	k_r [mdyn/Å]	r_o	k_r [mdyn/Å]
C-C	1.512 Å	4.4	1.520 Å	4.40	1.515 Å	4.4
C-H	1.094 Å	4.6	1.10 Å	4.60	1.095 Å	4.6
C=C	1.332 Å	9.6			1.334 Å	9.6
$(C=C)_{ar}$	1.390 Å	7.65			1.392 Å	8.08
C-C=	1.496 Å	4.4			1.496 Å	4.4
$H-C_{ar.}$	1.090 Å	5.05			1.090 Å	4.6
H-C=	1.090 Å	4.6			1.090 Å	4.6

Parameter für E_Θ		Θ_o	$k_\Theta \left[\frac{mdyn\ Å}{rad^2}\right]$	Θ_o	$k_\Theta \left[\frac{mdyn\ Å}{rad^2}\right]$	Θ_o	$k_\Theta \left[\frac{mdyn\ Å}{rad^2}\right]$
	C-C-H	107.8°	0.24	109.5°	0.40	107.9°	0.24
	H-C-H	111.2°	0.20	109.2°	0.33	111.1°	0.19
	C-C-H	108.5°	0.20	109.0°	0.40	108.5°	0.24
	H-C-H	112.8°	0.24	109.1°	0.33	112.8°	0.19
	C-C-C	110.2°	0.40	110.4°	0.57	110.2°	0.38
	C-C-H	108.4°	0.24	109.2°	0.40	108.5°	0.24
	C-C-C	110.6°	0.40	110.1°	0.57	110.5°	0.38
	C-C-C	109.467°	0.40	109.5°	0.57	109.467°	0.38
	H-C=C	118.9°	0.24			118.8°	0.24
	H-C=H	122.2°	0.20			122.4°	0.19
	H-C=C	119.9°	0.24			120.0°	0.24
	C-C=C	122.2°	0.40			120.2°	0.38
	C-C=C	116.6°	0.40			116.6°	0.38
	C-C=C	121.7°	0.40			121.7°	0.38
	C-C-C	120.0°	0.50			120.0	0.39
	C-C-X						
	X=H	120.0°	0.20			120.0°	0.24
	X=C	120.0°	0.35			120.0	0.24

Parameter für E_ϕ	Nach Allinger (1971)			Nach v. Schleyer			Nach Allinger (1973)		
Verknüpfung	B	n	k_ϕ	B	n	k_ϕ	B	n	k_ϕ
C-C-C-C	1.0	3	0.50	1.0	3	0.45	1.0	3	0.53
H-C-C-C	1.0	3	0.50	1.0	3	0.70	1.0	3	0.53
H-C-C-H	1.0	3	0.50	1.0	3	0.70	1.0	3	0.53
X-C-C-X X=H,C,Ph	1.0	3	0.50				1.0	3	0.53
	1.0	3	1.0	1.0	3	0.45	1.0	3	0.53
C-C-C-C	-1.0	2	-11.52				-1.0	2	-4.60
X=C,H C-C-C-X			0.0				-1.0	2	-4.60
X=C,H X-C-C-X			0.0				-1.0	2	-4.60
X=C,H,Ph	1.0	6	0.014				1.0	6	0.0
$C-C_{sp^3}-C_{sp^2}-C_{sp^3}$	1.0	6	2.1				1.0	6	2,34
$H-C_{sp^3}-C_{sp^2}-C_{sp^3}$	1.0	6	1.9				1.0	6	2.34
$H-C_{sp^3}-C_{sp^2}-H$	1.0	6	1.9				1.0	6	2.34
$C_{sp^2}-C_{sp^2}-C-X$ X=H,C,Ph			0.0						0.0

Parameter für E_{nb}									
Wechselwirkung	A	B	C	A	B	C	A	B	C
H-H	345.1	4.529	0.684	3.20	0.04	12.0	362.4	4.529	0.718
$H-C_{sp^3}$	479,8	4,529	0.951	3.35	0.03	12.0	299.1	4.181	0.958
$H-C_{sp^2}$	255.9	4.056	0.983				267.4	4.056	1.027
$H-C_{ar}$	345.1	3.938	1.581						
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	667.2	4.529	1.322	3.85	0.095	12.0	235.8	3.882	1.178
$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	355,9	4.056	1.367				204.2	3.774	2.416
$C_{sp^3}-C_{ar.}$	479.8	3.938	2.192						
$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	189.8	3.672	1.323				172.5	3.672	1.203
$C_{sp^2}-C_{ar.}$	189.8	3.672	1.323				172.5	3.672	1.203
$C_{ar.}-C_{ar.}$	345.1	3.484	3.300						

Parameter für $E_{r\Theta}$			
Verknüpfung	$k_{r\Theta}$ [mdyn/rad]		$k_{r\Theta}$ [mdyn/rad]
C-C-C	-0.09		-0.12
C-C-H	-0.04		-0.04

Tabelle 3

a) Koordinaten und Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome der meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

Atom	x y z		β_{ik}	
A_1	0.75687(17)	0.01063(22)	-0.00563(18)	0.00160(15)
	0.51786(17)		0.00754(21)	0.00040(15)
	0.07442(15)			0.00958(18)
B_1	0.68141(19)	0.01141(24)	-0.00541(20)	0.00188(17)
	0.60544(20)		0.00993(25)	-0.00015(18)
	0.16040(17)			0.01178(20)
C_1	0.70940(20)	0.01362(26)	-0.00752(22)	0.00435(18)
	0.60979(21)		0.01231(28)	-0.00188(18)
	0.30235(17)			0.01142(20)
D_1	0.84311(19)	0.01503(27)	-0.00924(24)	0.00230(18)
	0.52480(20)		0.01267(28)	-0.00030(18)
	0.35981(16)			0.00927(18)
E_1	0.94929(18)	0.01254(24)	-0.00711(20)	0.00087(16)
	0.43678(18)		0.00909(23)	0.00093(16)
	0.27568(16)			0.00960(18)
F_1	0.92349(17)	0.01114(22)	-0.00602(18)	0.00119(15)
	0.43193(16)		0.00642(20)	0.00048(15)
	0.13273(15)			0.00924(17)
G_1	0.03765(17)	0.01175(24)	-0.00542(18)	0.00081(16)
	0.33392(17)		0.00666(21)	-0.00011(15)
	0.03927(15)			0.00981(18)
A_1'	0.04752(17)	0.01105(22)	-0.00437(18)	0.00145(16)
	0.04017(17)		0.00579(20)	0.00122(15)
	0.29371(16)			0.01083(18)
B_1'	0.14442(19)	0.01357(25)	-0.00540(20)	0.00294(18)
	0.97163(19)		0.00786(23)	-0.00045(17)
	0.19525(17)			0.01189(20)
C_1'	0.28669(19)	0.01316(26)	0.00499(21)	0.00453(19)
	0.95792(20)		0.00921(26)	0.00046(19)
	0.22099(18)			0.01408(23)
D_1'	0.33162(18)	0.01084(24)	-0.00550(21)	0.00195(18)
	0.01447(20)		0.01076(26)	0.00261(20)
	0.34569(18)			0.01435(23)

E_1'	0.23563(18)	0.01188(24)	-0.00626(20)	0.00101(17)
	0.08431(19)		0.00970(25)	0.00163(18)
	0.44438(17)			0.01179(20)
F_1'	0.09265(17)	0.01093(22)	-0.00470(17)	0.00100(16)
	0.09719(17)		0.00597(20)	0.00137(15)
	0.42134(15)			0.01043(18)
G_1'	0.01256(17)	0.01082(23)	-0.00423(18)	0.00170(17)
	0.82721(18)		0.00693(22)	0.00050(16)
	0.47136(16)			0.01155(20)
A_2	0.25263(16)	0.00833(20)	-0.00374(17)	0.00111(14)
	0.49066(18)		0.00754(21)	0.00002(15)
	0.07883(15)			0.00977(17)
B_2	0.30222(18)	0.01122(24)	-0.00634(21)	0.00092(17)
	0.59003(19)		0.01022(26)	0.00022(18)
	0.14244(17)			0.01211(20)
C_2	0.34403(19)	0.01197(25)	-0.00786(22)	0.00052(18)
	0.60261(21)		0.01320(29)	-0.00125(19)
	0.28236(18)			0.01241(21)
D_2	0.34105(18)	0.01088(24)	-0.00637(22)	-0.00008(17)
	0.51217(21)		0.01436(29)	-0.00072(19)
	0.36223(16)			0.00987(20)
E_2	0.29304(18)	0.01003(22)	-0.00459(20)	0.00071(16)
	0.41271(20)		0.01147(26)	0.00138(17)
	0.29974(16)			0.01000(19)
F_2	0.24698(16)	0.00806(20)	-0.00304(17)	0.00118(14)
	0.40002(17)		0.00741(21)	0.00013(15)
	0.15982(15)			0.00984(18)
G_2	0.19649(18)	0.01161(23)	-0.00417(18)	0.00129(17)
	0.28803(18)		0.00682(22)	0.00025(16)
	0.09877(16)			0.01108(19)
A_2'	0.89363(17)	0.01122(22)	-0.00474(18)	0.00173(15)
	0.05757(18)		0.00737(21)	-0.00026(15)
	0.25759(15)			0.00930(18)
B_2'	0.79134(19)	0.01272(26)	-0.00490(21)	0.00083(18)
	0.18059(19)		0.00879(24)	0.00176(18)
	0.21054(17)			0.01312(21)
C_2'	0.64891(20)	0.01268(25)	-0.00391(22)	0.00045(19)
	0.20294(21)		0.01061(27)	0.00278(21)
	0.16945(19)			0.01475(23)

D_2'	0.60558(19)	0.01105(25)	-0.00566(23)	0.00014(19)
	0.09946(22)		0.01309(29)	0.00150(20)
	0.17363(19)			0.01399(23)
E_2'	0.70530(18)	0.01200(25)	-0.00653(21)	0.00124(17)
	0.97811(20)		0.01016(25)	0.00030(16)
	0.22063(17)			0.01132(19)
F_2'	0.84856(17)	0.01121(22)	-0.00502(18)	0.00182(15)
	0.95405(17)		0.00761(22)	-0.00091(15)
	0.26579(15)			0.00847(17)
G_2'	0.95105(18)	0.01211(24)	-0.00493(19)	0.00195(17)
	0.81894(18)		0.00700(21)	-0.00075(16)
	0.31953(16)			0.01083(20)

b) Koordinaten und Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome der meso-Form des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

Atom	x	y	z	B_i
b_1	0.5904(26)	0.6612(25)	0.1177(23)	2.18(50)
c_1	0.6358(27)	0.6703(27)	0.3616(24)	2.62(53)
d_1	0.8708(25)	0.5211(25)	0.4632(23)	2.15(49)
e_1	0.0465(23)	0.3730(23)	0.3191(21)	1.33(43)
g_1^1	0.0196(29)	0.2537(39)	0.0094(27)	3.47(60)
g_1^2	0.9795(22)	0.6229(21)	0.0483(20)	0.75(39)
b_2	0.3044(26)	0.6574(26)	0.0794(23)	2.38(51)
c_2	0.3790(30)	0.6735(31)	0.3250(28)	3.91(63)
d_2	0.3748(25)	0.5166(24)	0.4659(22)	1.93(48)
e_2	0.2953(26)	0.3463(26)	0.3600(24)	2.42(51)
g_2^1	0.2562(25)	0.2306(25)	0.0185(23)	2.10(49)
g_2^2	0.2183(24)	0.2281(24)	0.1778(22)	1.85(47)
b_1'	0.1067(24)	0.9382(24)	0.1033(22)	1.68(46)
c_1'	0.3535(27)	0.9144(27)	0.1488(25)	2.78(54)
d_1'	0.4343(25)	0.0033(26)	0.3690(23)	2.19(49)
e_1'	0.7256(25)	0.8810(25)	0.4607(22)	1.87(47)
$g_1^{1'}$	0.0873(25)	0.8627(25)	0.4805(23)	2.14(49)
$g_1^{2'}$	0.0762(24)	0.7302(24)	0.4989(22)	1.80(47)
b_2'	0.8290(30)	0.2508(30)	0.1978(28)	3.89(63)
c_2'	0.5740(28)	0.2912(28)	0.1293(26)	3.18(57)
d_2'	0.5021(28)	0.1153(28)	0.1389(26)	3.21(58)
e_2'	0.6714(29)	0.9089(29)	0.2326(27)	3.49(60)
$g_2^{1'}$	0.0369(23)	0.7738(23)	0.2638(21)	1.41(44)
$g_2^{2'}$	0.8901(28)	0.7600(28)	0.3055(26)	3.13(57)

Tabelle 4

a) Koordinaten und Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome des Racemats des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

Atom	x y z		β_{ik}	
A_1	0.46269(10) 0.40804(10) 0.21339(11)	0.00331(7)	0.00012(6) 0.00324(7)	0.00116(6) -0.00039(7) 0.00439(10)
B_1	0.40835(11) 0.34140(11) 0.21125(13)	0.00385(8)	0.00353(8) 0.00353(8)	0.00132(8) 0.00007(8) 0.00558(11)
C_1	0.33979(11) 0.33385(12) 0.14455(13)	0.00371(8)	-0.00084(7) 0.00423(8)	0.00112(8) -0.00055(8) 0.00641(12)
D_1	0.32432(11) 0.39319(12) 0.07840(13)	0.00387(8)	-0.00058(8) 0.00491(9)	0.00036(8) -0.00063(9) 0.00538(11)
E_1	0.37740(11) 0.45903(11) 0.07913(12)	0.00391(8)	-0.00030(7) 0.00406(8)	0.00064(7) -0.00029(7) 0.00427(10)
F_1	0.44707(10) 0.46816(10) 0.14564(11)	0.00329(8)	-0.00015(6) 0.00347(7)	0.00106(7) -0.00054(7) 0.00410(7)
G_1	-0.00423(11) 0.04030(10) 0.35971(12)	0.00348(7)	0.00034(7) 0.00376(8)	0.00102(7) 0.00014(7) 0.00422(9)
A_2	0.32144(10) 0.05181(10) 0.21378(11)	0.00318(7)	0.00015(6) 0.00323(7)	0.00057(6) 0.00027(7) 0.00392(9)
B_2	0.24595(11) 0.49822(11) 0.28953(12)	0.00362(8)	0.00004(7) 0.00390(8)	0.00097(7) -0.00009(8) 0.00542(10)
C_2	0.26580(11) 0.44170(11) 0.35799(13)	0.00367(8)	0.00053(7) 0.00402(8)	0.00065(8) 0.00061(9) 0.00668(12)
D_2	0.21925(11) 0.43777(12) 0.42555(13)	0.00407(9)	0.00008(8) 0.00467(9)	0.00030(8) 0.00133(9) 0.00589(12)

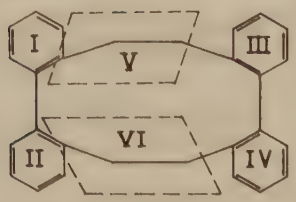
E_2	0.15284(11)	0.00394(8)	-0.00004(8)	0.00073(7)
	0.49044(12)		0.00503(9)	0.00060(8)
	0.42351(12)			0.00436(10)
F_2	0.36910(10)	0.00322(7)	0.00009(6)	0.00043(6)
	0.04795(10)		0.00348(7)	0.00017(7)
	0.14532(11)			0.00396(9)
G_2	0.44105(10)	0.00371(8)	0.00002(7)	0.00094(7)
	0.10479(10)		0.00371(8)	0.00040(7)
	0.14113(11)			0.00399(9)
A_1'	0.02551(10)	0.00317(7)	0.00008(6)	0.00067(6)
	0.25622(10)		0.00333(7)	0.00023(7)
	0.21312(11)			0.00479(10)
B_1'	0.07950(11)	0.00386(8)	-0.00030(7)	0.00105(8)
	0.32285(11)		0.00375(8)	-0.00011(8)
	0.21153(13)			0.00583(11)
C_1'	0.12687(11)	0.00391(8)	-0.00058(7)	0.00130(8)
	0.33071(11)		0.00426(9)	0.00058(9)
	0.14470(13)			0.00652(12)
D_1'	0.12110(11)	0.00411(8)	-0.00006(8)	0.00155(8)
	0.27162(12)		0.00481(9)	0.00090(9)
	0.07807(13)			0.00541(11)
E_1'	0.06758(11)	0.00410(8)	-0.00026(7)	0.00088(7)
	0.20623(11)		0.00403(8)	0.00031(8)
	0.07822(12)			0.00462(10)
F_1'	0.01896(10)	0.00339(8)	0.00017(6)	0.00075(7)
	0.19680(10)		0.00335(7)	0.00039(7)
	0.14509(11)			0.00428(9)
G_1'	0.03977(10)	0.00356(8)	0.00027(8)	0.00067(7)
	0.12445(10)		0.00367(8)	-0.00019(7)
	0.36089(12)			0.00454(10)
A_2'	0.33401(10)	0.00339(7)	0.00003(6)	0.00127(6)
	0.11367(10)		0.00314(7)	0.00023(7)
	0.28888(11)			0.00417(9)
B_2'	0.26815(11)	0.00390(8)	0.00032(7)	0.00137(7)
	0.16776(11)		0.00371(8)	0.00017(8)
	0.29246(12)			0.00521(10)

C_2'	0.27086(11)	0.00441(9)	0.00078(8)	0.00201(8)
	0.22443(11)		0.00403(8)	-0.00017(8)
	0.36140(13			0.00637(12)
D_2'	0.33973(12)	0.00537(10)	0.00035(8)	0.00206(9)
	0.22780(11)		0.00407(9)	-0.00098(8)
	0.42822(13)			0.00555(11)
E_2'	0.40487(11)	0.00440(9)	-0.00010(7)	0.00123(7)
	0.17433(11)		0.00431(8)	-0.00066(8)
	0.42600(12)			0.00433(10)
F_2'	0.40383(10)	0.00368(8)	0.00005(6)	0.00125(6)
	0.11708(10)		0.00333(7)	0.00013(7)
	0.35710(11)			0.00388(9)
G_2'	0.52335(10)	0.00363(8)	-0.00027(7)	0.00094(7)
	0.05936(10)		0.00369(8)	-0.00023(7)
	0.14016(11)			0.00397(9)

b) Koordinaten und Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome des Racemats des Tetrabenzo-[a,c,g,i]-cyclododecans

Atom	x	y	z	B_i
b_1	0.4195(10)	0.2967(9)	0.2601(11)	2.01(36)
c_1	0.3032(11)	0.2844(11)	0.1450(12)	3.45(43)
d_1	0.2762(10)	0.3870(10)	0.0288(11)	2.91(40)
e_1	0.3672(9)	0.5014(10)	0.0288(10)	2.11(37)
g_1^1	0.0277(9)	0.0356(9)	0.0830(10)	1.78(35)
g_1^2	0.0542(10)	0.0397(10)	0.1930(11)	2.66(39)
b_2	0.2802(10)	0.5002(11)	0.2393(12)	2.83(40)
c_2	0.3149(10)	0.4046(10)	0.3584(11)	2.46(38)
d_2	0.2323(11)	0.3971(11)	0.4765(12)	3.30(43)
e_2	0.1220(10)	0.4911(10)	0.4736(10)	2.07(36)
g_2^1	0.4304(10)	0.1388(9)	0.0851(11)	1.82(35)
g_2^2	0.4466(9)	0.1462(9)	0.1931(10)	1.53(35)
b_1'	0.0834(10)	0.3652(9)	0.2611(11)	2.42(38)
c_1'	0.1644(11)	0.3889(11)	0.1455(12)	3.11(41)
d_1'	0.1562(10)	0.2749(10)	0.0314(11)	2.19(37)
e_1'	0.0623(10)	0.1648(10)	0.0278(11)	2.41(39)
$g_1^{1\prime}$	0.0718(10)	0.1272(10)	0.3092(11)	2.51(39)
$g_1^{2\prime}$	0.0818(10)	0.1296(10)	0.4190(11)	2.55(39)
b_2'	0.2178(10)	0.1649(11)	0.2434(12)	2.59(40)
c_2'	0.2226(11)	0.2630(11)	0.3651(12)	3.27(43)
d_2'	0.3405(11)	0.2581(10)	0.4786(12)	3.08(41)
e_2'	0.4529(10)	0.1774(10)	0.4752(11)	2.09(37)
$g_2^{1\prime}$	0.4654(9)	0.0185(9)	0.3063(10)	1.13(32)
$g_2^{2\prime}$	0.4826(10)	0.0241(10)	0.4171(11)	2.16(37)

Tabelle 5. Winkel zwischen "Besten Ebenen" der meso-Form (1)



Ebene 1 = Phenylring I
Ebene 2 = " II
Ebene 3 = " III
Ebene 4 = " IV
Ebene 5 = F(I) G(I) G(III)
Ebene 6 = F(II) G(II) G(III)

Ebene 1	E2	E3	E4	E5	E6
E1	84.9°	84.9°	0.04°	65.2°	80.3°
E2		0.02°	84.8°	69.5°	48.4°
E3			84.8°	69.5°	48.4°
E4	in Winkelgraden			65.2°	80.4°
E5					41.4°

Tabelle 6. Winkel zwischen "Besten Ebenen" des Racemats (2)
Die Ebenen entsprechen der obigen Aufstellung.

Ebene 1	E2	E3	E4	E5	E6
E1	63.4°	67.6°	80.6°	58.6°	60.2°
E2		80.6°	67.6°	60.2°	58.6°
E3			63.4°	53.9°	52.3°
E4	in Winkelgraden			52.3°	53.9°
E5					2.5°

Tab. 7 Gemessene und beobachtete Strukturfaktoren der meso - Form (1)

h	k	l	F_o	F_c
1	0	0	995	1294.4
2	0	0	-1159	-1405.6
3	0	0	1037	1179.5
4	0	0	97	107.2
5	0	0	-305	-319.9
6	0	0	65	68.2
7	0	0	-74	-71.5
8	0	0	-113	-116.0
9	0	0	-9	-10.1
10	0	0	-25	-33.0
-9	1	0	-14	-3.6
-8	1	0	148	154.7
-7	1	0	137	140.0
-6	1	0	-48	-46.7
-5	1	0	270	273.0
-4	1	0	-241	-250.4
-3	1	0	-632	-671.9
-2	1	0	879	967.7
-1	1	0	633	671.7
0	1	0	-149	-129.7
1	1	0	47	19.3
2	1	0	164	169.6
3	1	0	-30	-32.4
4	1	0	-501	-496.6
5	1	0	-344	-327.2
6	1	0	15	8.9
7	1	0	66	62.3
8	1	0	22	10.8
9	1	0	28	4.5
10	1	0	45	53.9
-9	2	0	-35	-36.4
-8	2	0	-81	-68.8
-7	2	0	124	125.3
-6	2	0	-11	-16.0
-5	2	0	-386	-383.7
-4	2	0	20	20.6
-3	2	0	409	434.8
-2	2	0	-473	-475.6
-1	2	0	-472	-455.3
0	2	0	1067	1985.3
1	2	0	794	707.3
2	2	0	-1444	-1385.5
3	2	0	-330	-313.6
4	2	0	-574	-542.4
5	2	0	-721	-693.3
6	2	0	-110	-108.0
7	2	0	103	94.5
8	2	0	121	130.3
9	2	0	-32	-32.7
10	2	0	-35	-39.6
11	2	0	56	58.2
-8	3	0	-78	-65.6
-7	3	0	147	150.8
-6	3	0	7	2.9
-5	3	0	-161	-160.0
-4	3	0	-93	-86.0
-3	3	0	-321	-307.4
-2	3	0	-140	-149.3
-1	3	0	216	203.7
0	3	0	93	86.4
1	3	0	-714	-653.2
2	3	0	-136	-134.3
3	3	0	1044	973.2
4	3	0	-134	-126.5
5	3	0	-638	-623.7
6	3	0	271	269.9
7	3	0	300	297.2
8	3	0	-166	-168.8
9	3	0	-153	-168.7
10	3	0	-15	-17.7
11	3	0	-5	-3.3
-9	4	0	-58	-57.8
-8	4	0	127	123.0
-6	4	0	309	307.3
-5	4	0	100	101.4
-4	4	0	28	21.8
-3	4	0	-117	-117.3
-2	4	0	-64	-62.8
-1	4	0	347	310.5
0	4	0	98	88.9
1	4	0	-97	-103.3
2	4	0	-481	-443.9
3	4	0	-912	-825.1
4	4	0	-513	-475.1
5	4	0	71	61.7
6	4	0	-280	-266.2
7	4	0	-321	-319.3
8	4	0	140	137.6
9	4	0	14	5.1
10	4	0	-162	-166.8
11	4	0	41	41.1
-7	5	0	92	89.9
-6	5	0	185	167.7
-5	5	0	-223	-222.4
-4	5	0	-134	-129.4
-3	5	0	195	179.9
-2	5	0	-124	-107.5
-1	5	0	58	50.2
0	5	0	469	427.2
1	5	0	-151	-136.3
2	5	0	-167	-152.9
3	5	0	1421	1302.9
4	5	0	782	703.4
5	5	0	-380	-348.4
6	5	0	263	254.9
7	5	0	183	165.5
8	5	0	-220	-214.7
9	5	0	-71	-79.9
10	5	0	-58	-68.1
11	5	0	-30	-42.0
-6	6	0	130	127.4
-5	6	0	262	259.4
-4	6	0	246	242.8
-3	6	0	96	93.4
-2	6	0	-29	-25.9
-1	6	0	-16	-6.9
0	6	0	-68	-44.1
1	6	0	199	194.7
2	6	0	117	299.0
3	6	0	-225	-205.1
4	6	0	-272	-264.8
5	6	0	142	134.0
6	6	0	276	279.9
7	6	0	-114	-109.9
8	6	0	-157	-162.0
9	6	0	51	46.5
10	6	0	-103	-107.6
11	6	0	29	24.2
-5	7	0	-19	-38.2
-4	7	0	20	5.5
-3	7	0	157	153.4
-2	7	0	41	33.9
-1	7	0	-105	-105.3
0	7	0	-92	-91.5
1	7	0	120	117.8
2	7	0	92	81.9
3	7	0	-118	-120.0
4	7	0	189	186.9
5	7	0	-80	-71.4
6	7	0	-170	-173.8
7	7	0	-184	-169.2
8	7	0	-429	-428.2
9	7	0	-175	-172.1
10	7	0	96	98.3
11	7	0	56	61.2
-4	8	0	21	27.1
-3	8	0	-30	-29.4
-2	8	0	-335	-334.6
-1	8	0	-259	-254.4
0	8	0	-172	-170.4
1	8	0	-322	-322.6
2	8	0	-32	-16.0
3	8	0	65	70.1
4	8	0	-82	-85.6
5	8	0	17	4.9
6	8	0	82	83.9
7	8	0	-28	-5.1
8	8	0	16	4.0
9	8	0	146	153.9
10	8	0	51	48.8
-3	9	0	41	49.1
-2	9	0	134	133.9
-1	9	0	25	10.5
0	9	0	-255	-254.6
1	9	0	-116	-118.5
2	9	0	312	307.4
3	9	0	-27	-34.5
4	9	0	-198	-184.8
5	9	0	15	28.4
6	9	0	-218	-228.6
7	9	0	-221	-234.5
8	9	0	-66	-73.2
9	9	0	-54	-67.2
10	9	0	-16	-13.6
-1	10	0	-196	-205.2
0	10	0	154	159.8
1	10	0	-73	-76.0
2	10	0	-137	-139.5
3	10	0	94	94.7
4	10	0	-9	-8.6
5	10	0	40	45.2
6	10	0	12	20.9
7	10	0	-147	-153.5
8	10	0	-19	-0.8
9	10	0	109	117.0
1	11	0	-102	-105.4
2	11	0	18	7.9
3	11	0	-13	-7.9
4	11	0	-62	-88.3
5	11	0	25	34.1
6	11	0	-24	-24.4
7	11	0	-145	-164.0
8	11	0	30	31.6
5	12	0	60	68.6
-6	-12	1	-34	-32.9
-5	-12	1	-17	-47.7
-4	-12	1	27	25.7
-8	-11	1	40	72.3
-7	-11	1	-73	-74.9
-6	-11	1	-62	-79.3
-5	-11	1	-30	-28.4
-4	-11	1	318	318.7
-3	-11	1	98	98.6
-2	-11	1	81	78.6
-1	-11	1	-263	-275.1
0	-11	1	-191	-206.4
-10	-10	1	-84	-92.3
-9	-10	1	-102	-101.9
-8	-10	1	-262	-287.6
-7	-10	1	-142	-155.1
-6	-10	1	-18	-14.3
-5	-10	1	13	1.9
-4	-10	1	77	80.9
-3	-10	1	112	116.3
-2	-10	1	128	132.9
-1	-10	1	147	146.8
0	-10	1	76	65.0
1	-10	1	-109	-104.6
-10	-9	1	-20	-9.2
-9	-9	1	-24	-20.7
-8	-9	1	48	51.4
-7	-9	1	89	101.6
-6	-9	1	-49	-77.0
-5	-9	1	-199	-211.4
-4	-9	1	-121	-121.3
-3	-9	1	347	342.1
-2	-9	1	543	538.8
-1	-9	1	-77	-75.4
0	-9	1	-217	-214.4
1	-9	1	144	140.3
2	-9	1	195	186.3
3	-9	1	114	113.2
-11	-8	1	-128	-139.6
-10	-8	1	-27	-8.7
-9	-8	1	153	158.3
-8	-8	1	29	4.5
-7	-8	1	-29	-14.3
-6	-8	1	65	48.4
-5	-8	1	391	376.8
-4	-8	1	513	490.2
-3	-8	1	76	68.1
-2	-8	1	169	164.5
-1	-8	1	192	189.9
0	-8	1	-92	-100.3
1	-8	1	30	24.3
2	-8	1	-57	-56.7
3	-8	1	-147	-152.0
4	-8	1	62	77.0
-11	-7	1	-33	-34.6
-10	-7	1	88	89.3
-9	-7	1	186	182.4
-8	-7	1	-235	-236.8
-7	-7	1	-206	-201.7
-6	-7	1	-141	-132.6
-5	-7	1	-645	-618.7
-4	-7	1	-298	-291.9
-3	-7	1	80	67.6
-2	-7	1	-12	-14.8
-1	-7	1	78	88.0
0	-7	1	-64	-59.7
1	-7	1	-81	-79.2
2	-7	1	65	64.0
3	-7	1	70	75.5
4	-7	1	44	42.1
5	-7	1	119	118.5
-11	-6	1	-38	-40.6
-10	-6	1	-43	-48.5
-9	-6	1	208	210.6
-8	-6	1	135	138.0
-7	-6	1	-246	-240.3
-6	-6	1	-206	-190.0
-5	-6	1	104	111.3
-4	-6	1	265	249.4
-3	-6	1	-50	-64.1
-2	-6	1	-72	-64.6
-1	-6	1	80	65.4
0	-6	1	-251	-241.3
1	-6	1	40	29.2
2	-6	1	-24	-26.9
3	-6	1	-238	-243.7
4	-6	1	51	52.9
5	-6	1	121	122.7
6	-6	1	-147	-137.3
-11	-5	1	-27	-18.5
-10	-5	1	0	10.8
-9	-5	1	181	192.5
-8	-5	1	126	132.5
-7	-5	1	-342	-328.0
-6	-5	1	-508	-470.6
-5	-5	1	-579	-538.4
-4	-5	1	-247	-232.5
-3	-5	1	644	582.7
-2	-5	1	345	319.0
-1	-5	1	246	225.9
0	-5	1	104	102.1
1	-5	1	137	115.5
2	-5	1	207	186.6
3	-5	1	37	32.9
4	-5	1	-102	-106.6
5	-5	1	-140	-135.9
6	-5	1	-59	-54.0
7	-5	1	-99	-92.4
-11	-4	1	-13	-1.9
-10	-4	1	199	200.7
-9	-4	1	204	206.4
-8	-4	1	10	0.1
-7	-4	1	-241	-237.6
-6	-4	1	-148	-133.7
-5	-4	1	205	189.4
-4	-4	1	270	248.6
-3	-4	1	-153	-138.7
-2	-4	1	-245	-227.4
-1	-4	1	456	431.8
0	-4	1	69	66.2
1	-4	1	164	147.2
2	-4	1	317	207.3
3	-4	1	-47	-52.5
4	-4	1	86	84.3
5	-4	1	55	43.2
6	-4	1	-103	-107.7
7	-4	1	-24	-21.8
8	-4	1	9	20.5
-11	-3	1	14	9.6
-10	-3	1	-38	-35.8
-9	-3	1	-162	-165.9
-8	-3	1	95	89.0
-7	-3	1	74	75.2
-6	-3	1	-88	-86.0
-5	-3	1	338	348.7
-4	-3	1	276	245.6
-3	-3	1	525	484.5
-2	-3	1	2132	2165.2
-1	-3	1	2136	2156.5
0	-3	1	285	251.4
1	-3	1	143	116.0
2	-3	1	517	482.4
3	-3	1	-73	-74.0
4	-3	1	29	26.0
5	-3	1	-55	-62.7
6	-3	1	-357	-353.1
7	-3	1	-88	-86.7
8	-3	1	25	21.9
-11	-2	1	-96	-92.7
-10	-2	1	232	240.2
-9	-2	1	279	291.6
-8	-2	1	-91	-94.5
-7	-2	1	-58	-53.9
-6	-2	1	251	243.5
-5	-2	1	76	65.3
-4	-2	1	184	191.0
-3	-2	1	135	129.5
-2	-2	1	-929	-984.3
-1	-2	1	427	464.0
0	-2	1	137	128.6
1	-2	1	-1210	-1319.1
2	-2	1	206	203.1
3	-2	1	206	213.7
4	-2	1	-247	-265.8
5	-2	1	-105	-104.4
6	-2	1	-222	-227.8
7	-2	1	-23	-21.2
8	-2	1	149	144.5
9	-2	1	-26	-27.4
-10	-1	1	-32	-23.4
-9	-1	1	-152	-144.2
-8	-1	1	41	34.2
-7	-1	1	-16	-3.6
-6	-1	1	-22	-11.0
-5	-1	1	307	302.0
-4	-1	1	-283	-286.9
-3	-1	1	-99	-105.6
-2	-1	1	533	555.3
-1	-1	1	-573	-594.4
0	-1	1	-527	-586.5
1	-1	1	-269	-305.1
2	-1	1	-303	-336.2
3	-1	1	-621	-667.1
4	-1	1	-486	-512.0
5	-1	1	102	108.4
6	-1	1	103	91.6

7	-1	1	-65	-72.0
8	-1	1	44	46.6
9	-1	1	14	10.9
-10	0	1	53	52.3
-9	0	1	44	46.0
-8	0	1	-63	-70.3
-7	0	1	-40	-38.6
-6	0	1	-184	-187.7
-5	0	1	225	220.5
-4	0	1	443	469.2
-3	0	1	-734	-796.0
-2	0	1	-984	-1113.5
-1	0	1	-192	-207.0
0	0	1	279	318.6
1	0	1	-266	-307.8
2	0	1	55	60.5
3	0	1	382	403.0
4	0	1	12	14.5
5	0	1	59	67.9
6	0	1	-27	-22.7
7	0	1	-59	-59.2
8	0	1	31	6.3
9	0	1	-121	-123.6
10	0	1	-13	-16.0
-6	-12	2	-22	-8.5
-5	-12	2	92	111.5
-4	-12	2	155	162.9
-3	-12	2	45	51.7
-9	-11	2	-37	-57.0
-8	-11	2	193	209.4
-7	-11	2	301	337.4
-6	-11	2	109	123.0
-5	-11	2	52	41.1
-4	-11	2	114	129.2
-3	-11	2	73	73.4
-2	-11	2	-70	-85.6
-1	-11	2	-87	-91.1
-10	-10	2	-33	-32.7
-9	-10	2	-43	-37.7
-8	-10	2	17	2.5
-7	-10	2	-242	-266.4
-6	-10	2	-262	-286.0
-5	-10	2	105	114.0
-4	-10	2	-171	-173.2
-3	-10	2	-426	-432.0
-2	-10	2	137	149.3
-1	-10	2	164	167.4
0	-10	2	-49	-50.3
1	-10	2	51	65.7
-10	-9	2	95	96.5
-9	-9	2	21	10.4
-8	-9	2	-83	-74.9
-7	-9	2	312	337.7
-6	-9	2	163	181.0
-5	-9	2	-345	-363.8
-4	-9	2	-55	-58.2
-3	-9	2	38	39.6
-2	-9	2	-133	-133.0
-1	-9	2	-51	-53.4
0	-9	2	41	41.1
1	-9	2	91	88.7
2	-9	2	-20	-26.4
3	-9	2	-55	-64.8
-11	-8	2	45	46.8
-10	-8	2	-34	-30.7
-9	-8	2	120	118.2
-8	-8	2	125	126.1
-7	-8	2	-464	-458.8
-6	-8	2	-325	-332.5
-5	-8	2	473	457.2
-4	-8	2	241	230.6
-3	-8	2	-376	-374.1
-2	-8	2	103	102.5
-1	-8	2	425	409.9
0	-8	2	80	79.1
1	-8	2	62	62.6
2	-8	2	-56	-56.2
3	-8	2	-153	-151.7
4	-8	2	-12	-10.7
-11	-7	2	72	75.6
-10	-7	2	107	105.5
-9	-7	2	124	126.6
-8	-7	2	-80	-87.6
-7	-7	2	92	86.1
-6	-7	2	480	467.3
-5	-7	2	-141	-136.0
-4	-7	2	-365	-351.0
-3	-7	2	98	93.6
-2	-7	2	119	113.3
-1	-7	2	96	95.3
0	-7	2	6	2.0
1	-7	2	124	112.8
2	-7	2	125	129.1
3	-7	2	-77	-86.7
4	-7	2	-48	-61.1
5	-7	2	34	28.4
-11	-6	2	-23	-29.0
-10	-6	2	-111	-108.0
-9	-6	2	53	49.4
-8	-6	2	370	371.1
-7	-6	2	-14	-7.3
-6	-6	2	52	45.4
-5	-6	2	451	434.4
-4	-6	2	396	387.2
-3	-6	2	617	582.1
-2	-6	2	527	508.5
-1	-6	2	160	155.4
0	-6	2	27	24.4
1	-6	2	-17	-23.0
2	-6	2	-116	-108.1
3	-6	2	-14	-8.3
4	-6	2	16	5.0
5	-6	2	-115	-107.6
6	-6	2	-73	-62.2
-11	-5	2	147	144.4
-10	-5	2	27	33.4
-9	-5	2	11	15.9
-8	-5	2	250	253.0
-7	-5	2	-37	-24.9
-6	-5	2	101	86.9
-5	-5	2	406	383.5
-4	-5	2	-640	-603.5
-3	-5	2	-468	-435.6
-2	-5	2	554	523.0
-1	-5	2	-372	-354.6
0	-5	2	-1081	-1053.7
1	-5	2	-47	-33.1
2	-5	2	336	310.3
3	-5	2	-223	-217.1
4	-5	2	-112	-107.3
5	-5	2	35	37.4
6	-5	2	-7	-3.0
7	-5	2	69	65.0
-11	-4	2	-121	-117.7
-10	-4	2	93	96.0
-9	-4	2	-13	-6.1
-8	-4	2	-67	-74.4
-7	-4	2	56	52.0
-6	-4	2	183	162.0
-5	-4	2	46	34.3
-4	-4	2	-220	-215.0
-3	-4	2	184	166.9
-2	-4	2	17	6.8
-1	-4	2	-813	-769.9
0	-4	2	-637	-594.7
1	-4	2	-536	-506.0
2	-4	2	-414	-408.1
3	-4	2	-90	-97.1
4	-4	2	247	246.6
5	-4	2	171	180.7
6	-4	2	-32	-28.5
7	-4	2	29	25.1
-11	-3	2	102	91.7
-10	-3	2	-139	-145.2
-9	-3	2	-178	-172.0
-8	-3	2	74	82.3
-7	-3	2	-110	-112.5
-6	-3	2	-160	-169.1
-5	-3	2	284	271.2
-4	-3	2	-354	-344.5
-3	-3	2	-863	-825.0
-2	-3	2	609	590.5
-1	-3	2	13	7.4
0	-3	2	-1138	-1157.1
1	-3	2	-318	-307.4
2	-3	2	538	533.7
3	-3	2	85	76.3
4	-3	2	58	67.6
5	-3	2	322	325.5
6	-3	2	-128	-133.7
7	-3	2	-199	-193.3
8	-3	2	35	36.2
-11	-2	2	-103	-119.8
-10	-2	2	67	73.9
-9	-2	2	337	340.5
-8	-2	2	259	253.5
-7	-2	2	-34	-25.2
-6	-2	2	66	70.6
-5	-2	2	331	327.5
-4	-2	2	-37	-39.4
-3	-2	2	311	319.3
-2	-2	2	385	394.9
-1	-2	2	-1366	-1569.5
0	-2	2	-967	-1082.1
1	-2	2	-105	-105.0
2	-2	2	-294	-310.2
3	-2	2	-207	-216.8
4	-2	2	145	142.6
5	-2	2	242	251.8
6	-2	2	3	6.3
7	-2	2	-149	-148.9
8	-2	2	-153	-153.5
9	-2	2	-123	-106.9
-10	-1	2	-46	-53.0
-9	-1	2	-45	-39.3
-8	-1	2	13	22.0
-7	-1	2	-96	-88.5
-6	-1	2	-206	-199.3
-5	-1	2	107	100.4
-4	-1	2	412	410.1
-3	-1	2	445	459.5
-2	-1	2	152	156.3
-1	-1	2	-791	-911.8
0	-1	2	44	54.1
1	-1	2	512	507.0
2	-1	2	144	152.3
3	-1	2	117	118.1
4	-1	2	12	15.6
5	-1	2	327	338.1
6	-1	2	139	143.1
7	-1	2	-269	-262.7
8	-1	2	-14	-8.5
9	-1	2	77	70.5
-10	0	2	-20	-26.6
-9	0	2	234	237.4
-8	0	2	411	420.3
-7	0	2	-141	-141.9
-6	0	2	-328	-334.0
-5	0	2	629	642.2
-4	0	2	87	80.3
-3	0	2	-843	-885.0
-2	0	2	1276	1447.4
-1	0	2	-50	-53.0
0	0	2	-1389	-1745.1
1	0	2	378	427.4
2	0	2	-214	-220.1
3	0	2	62	56.4
4	0	2	658	680.4
5	0	2	227	223.0
6	0	2	21	10.5
7	0	2	-41	-45.2
8	0	2	-95	-100.2
9	0	2	13	8.2
-6	-12	3	-31	-32.5
-5	-12	3	34	6.1
-4	-12	3	-67	-74.6
-9	-11	3	-143	-153.0
-8	-11	3	-128	-146.2
-7	-11	3	148	160.2
-6	-11	3	117	125.4
-5	-11	3	-15	-6.0
-4	-11	3	85	91.9
-3	-11	3	9	7.0
-2	-11	3	-55	-44.3
-1	-11	3	28	27.2
-10	-10	3	11	7.2
-9	-10	3	19	16.6
-8	-10	3	26	29.1
-7	-10	3	13	17.3
-6	-10	3	170	175.4
-5	-10	3	105	106.3
-4	-10	3	-126	-124.6
-3	-10	3	-148	-146.6
-2	-10	3	40	26.1
-1	-10	3	50	48.8
0	-10	3	-19	-31.[illegible]
1	-10	3	19	11.6
-10	-9	3	10	15.[illegible]
-9	-9	3	-123	-122.0
-8	-9	3	39	31.9
-7	-9	3	380	395.[illegible]
-6	-9	3	224	244.7
-5	-9	3	57	58.[illegible]
-4	-9	3	421	419.6
-3	-9	3	198	202.[illegible]
-2	-9	3	-295	-298.[illegible]
-1	-9	3	-116	-128.0
0	-9	3	19	5.0
1	-9	3	24	22.2
2	-9	3	45	39.[illegible]
-11	-8	3	-10	-4.0
-10	-8	3	-69	-66.[illegible]
-9	-8	3	101	107.7
-8	-8	3	-40	-50.[illegible]
-7	-8	3	-130	-131.[illegible]
-6	-8	3	232	237.[illegible]
-5	-8	3	14	27.1
-4	-8	3	-159	-158.[illegible]
-3	-8	3	-162	-156.[illegible]
-2	-8	3	-575	-572.[illegible]
-1	-8	3	-257	-249.9
0	-8	3	102	101.5
1	-8	3	-64	-70.2
2	-8	3	-31	-11.5
3	-8	3	14	3.[illegible]
4	-8	3	-52	-51.3
-11	-7	3	177	177.1
-10	-7	3	-152	-149.[illegible]
-9	-7	3	-414	-408.[illegible]
-8	-7	3	118	122.[illegible]
-7	-7	3	280	276.0
-6	-7	3	43	40.2
-5	-7	3	-110	-105.8
-4	-7	3	-202	-186.[illegible]
-3	-7	3	-21	-14.[illegible]
-2	-7	3	-392	-365.[illegible]
-1	-7	3	-591	-573.6
0	-7	3	-196	-186.[illegible]
1	-7	3	15	19.6
2	-7	3	61	69.[illegible]
3	-7	3	111	113.7
4	-7	3	73	69.7
5	-7	3	22	18.4
-11	-6	3	-218	-215.7
-10	-6	3	-225	-222.9
-9	-6	3	-113	-118.7
-8	-6	3	-84	-85.8
-7	-6	3	-15	-12.2
-6	-6	3	96	93.[illegible]
-5	-6	3	-93	-90.5
-4	-6	3	-103	-94.9
-3	-6	3	98	102.3
-2	-6	3	-562	-529.8
-1	-6	3	-296	-296.2
0	-6	3	350	327.[illegible]
1	-6	3	-11	-6.0
2	-6	3	38	32.2
3	-6	3	173	186.8
4	-6	3	-34	-31.7
5	-6	3	-73	-70.7
6	-6	3	32	27.8
-11	-5	3	190	188.0
-10	-5	3	147	143.8
-9	-5	3	-128	-135.0
-8	-5	3	106	111.6
-7	-5	3	277	276.1
-6	-5	3	45	47.7
-5	-5	3	234	231.2
-4	-5	3	-111	-97.3
-3	-5	3	-251	-237.7
-2	-5	3	-209	-207.3
-1	-5	3	-564	-539.7
0	-5	3	-82	-79.6
1	-5	3	101	105.8
2	-5	3	31	15.5
3	-5	3	10	10.7
4	-5	3	70	67.5
5	-5	3	-25	-27.3
6	-5	3	-96	-89.4
-11	-4	3	-121	-118.4
-10	-4	3	-82	-79.0
-9	-4	3	-15	-3.0
-8	-4	3	-151	-143.5
-7	-4	3	24	25.9
-6	-4	3	127	125.5
-5	-4	3	145	142.3
-4	-4	3	323	305.0
-3	-4	3	-251	-243.1
-2	-4	3	-747	-729.2
-1	-4	3	244	230.4
0	-4	3	885	868.5
1	-4	3	-93	-94.7
2	-4	3	-161	-151.3
3	-4	3	146	142.3
4	-4	3	61	63.5
5	-4	3	141	145.4
6	-4	3	90	100.8
7	-4	3	-41	-25.6
-11	-3	3	32	32.7
-10	-3	3	114	105.0
-9	-3	3	145	143.4
-8	-3	3	-90	-89.8
-7	-3	3	-59	-59.4
-6	-3	3	87	82.2
-5	-3	3	-83	-65.8
-4	-3	3	-190	-183.0
-3	-3	3	129	132.0
-2	-3	3	142	139.2
-1	-3	3	-194	-195.9
0	-3	3	268	272.9
1	-3	3	-51	-47.6
2	-3	3	-83	-75.3
3	-3	3	276	282.0
4	-3	3	117	108.3
5	-3	3	78	77.3
6	-3	3	-20	-31.3
7	-3	3	-46	-49.8
8	-3	3	162	150.9
-10	-2	3	-122	-120.0
-9	-2	3	19	5.4
-8	-2	3	-11	-12.0
-7	-2	3	-200	-206.5

-6	-2	3	-290	-271.9
-5	-2	3	84	89.8
-4	-2	3	228	227.1
-3	-2	3	-121	-117.4
-2	-2	3	-364	-374.7
-1	-2	3	-352	-376.4
0	-2	3	329	351.9
1	-2	3	54	66.3
2	-2	3	-138	-152.4
3	-2	3	110	119.3
4	-2	3	-278	-278.0
5	-2	3	-72	-71.4
6	-2	3	408	424.9
7	-2	3	80	80.7
8	-2	3	-61	-64.3
-10	-1	3	-13	-11.2
-9	-1	3	-45	-50.9
-8	-1	3	-400	-413.5
-7	-1	3	-366	-378.5
-6	-1	3	-315	-296.9
-5	-1	3	-494	-484.5
-4	-1	3	-426	-436.1
-3	-1	3	-191	-194.8
-2	-1	3	433	455.0
-1	-1	3	174	184.0
0	-1	3	-269	-294.8
1	-1	3	119	129.0
2	-1	3	-123	-124.9
3	-1	3	63	59.2
4	-1	3	344	350.0
5	-1	3	96	93.9
6	-1	3	16	23.0
7	-1	3	15	20.8
8	-1	3	118	115.2
9	-1	3	89	87.3
-10	0	3	-75	-79.3
-9	0	3	-30	-47.5
-8	0	3	-148	-150.9
-7	0	3	-79	-82.9
-6	0	3	142	151.2
-5	0	3	54	62.4
-4	0	3	97	88.9
-3	0	3	196	193.0
-2	0	3	734	765.3
-1	0	3	935	1041.7
0	0	3	-241	-265.9
1	0	3	-364	-393.4
2	0	3	72	77.0
3	0	3	199	209.0
4	0	3	-143	-142.3
5	0	3	-201	-208.6
6	0	3	112	120.2
7	0	3	32	31.1
8	0	3	-86	-81.8
9	0	3	-68	-66.9
-9	1	3	-29	-9.4
-8	1	3	-88	-87.3
-7	1	3	-46	-37.3
-6	1	3	-28	-32.9
-5	1	3	-157	-165.0
-4	1	3	147	146.0
-3	1	3	480	473.9
-2	1	3	665	662.9
-1	1	3	730	760.9

0	1	3	-757	-779.8
1	1	3	-713	-734.9
2	1	3	-78	-72.3
3	1	3	-417	-413.0
4	1	3	-23	-17.3
5	1	3	48	37.7
6	1	3	-115	-110.4
7	1	3	-66	-68.4
8	1	3	-26	-16.7
9	1	3	125	133.2
-9	2	3	225	218.9
-8	2	3	-52	-52.0
-7	2	3	-249	-251.2
-6	2	3	212	216.0
-5	2	3	121	121.0
-4	2	3	-3	-4.3
-3	2	3	334	317.9
-2	2	3	-234	-228.9
-1	2	3	150	155.4
0	2	3	139	152.6
1	2	3	-266	-263.6
2	2	3	465	437.3
3	2	3	-158	-144.7
4	2	3	-248	-243.8
5	2	3	392	372.9
6	2	3	218	216.5
7	2	3	-31	-40.1
8	2	3	53	47.9
9	2	3	-33	-27.2
10	2	3	-89	-92.8
-8	3	3	83	69.9
-7	3	3	5	1.4
-6	3	3	-67	-71.7
-5	3	3	60	57.1
-4	3	3	-34	-23.0
-3	3	3	295	269.5
-2	3	3	597	557.4
-1	3	3	265	244.0
0	3	3	24	20.3
1	3	3	-14	-21.0
2	3	3	228	216.5
3	3	3	236	214.1
4	3	3	204	203.1
5	3	3	357	352.9
6	3	3	264	254.7
7	3	3	-154	-158.9
8	3	3	-243	-245.6
9	3	3	220	218.5
10	3	3	155	158.0
-7	4	3	-94	-100.0
-6	4	3	-124	-114.8
-5	4	3	-141	-140.9
-4	4	3	-141	-138.1
-3	4	3	111	95.4
-2	4	3	-53	-55.0
-1	4	3	-266	-250.5
0	4	3	-236	-242.4
1	4	3	-100	-103.8
2	4	3	638	585.9
3	4	3	153	133.6
4	4	3	-238	-225.4
5	4	3	109	119.2

6	4	3	-81	-80.6
7	4	3	-150	-144.3
8	4	3	64	67.5
9	4	3	-36	-30.6
10	4	3	-88	-77.3
-7	5	3	-25	-24.7
-6	5	3	-160	-156.1
-5	5	3	-85	-87.8
-4	5	3	-105	-107.2
-3	5	3	32	27.8
-2	5	3	292	280.3
-1	5	3	16	7.4
0	5	3	-206	-169.4
1	5	3	80	68.3
2	5	3	471	428.2
3	5	3	210	187.1
4	5	3	87	82.2
5	5	3	182	182.6
6	5	3	15	14.4
7	5	3	-216	-215.6
8	5	3	-202	-200.1
9	5	3	23	3.6
10	5	3	46	41.1
-6	6	3	-59	-64.1
-5	6	3	22	21.9
-4	6	3	127	129.5
-3	6	3	4	10.4
-2	6	3	-32	-25.2
-1	6	3	161	154.3
0	6	3	161	155.5
1	6	3	-29	-12.9
2	6	3	302	278.4
3	6	3	92	80.8
4	6	3	-327	-297.9
5	6	3	-37	-35.3
6	6	3	-290	-287.1
7	6	3	-506	-507.1
8	6	3	-154	-156.6
9	6	3	-35	-25.2
10	6	3	-18	-5.1
-5	7	3	71	74.4
-4	7	3	-32	-40.5
-3	7	3	-14	-0.0
-2	7	3	127	124.6
-1	7	3	63	63.6
0	7	3	-16	-24.9
1	7	3	-193	-188.0
2	7	3	-124	-121.5
3	7	3	46	36.5
4	7	3	12	0.7
5	7	3	85	86.3
6	7	3	-312	-325.2
7	7	3	-541	-546.2
8	7	3	15	17.5
9	7	3	88	87.1
-3	8	3	27	44.9
-2	8	3	-23	-1.4
-1	8	3	11	7.6
0	8	3	9	1.3
1	8	3	63	62.4
2	8	3	174	161.0
3	8	3	195	200.6
4	6	3	-114	-119.2

5	8	3	-112	-118.7
6	8	3	106	120.9
7	8	3	-73	-65.5
8	8	3	27	4.6
9	8	3	199	203.9
-2	9	3	34	25.9
-1	9	3	31	23.0
0	9	3	19	21.7
1	9	3	102	106.6
2	9	3	-11	-17.4
3	9	3	-64	-65.9
4	9	3	90	97.5
5	9	3	122	129.8
6	9	3	-62	-72.3
7	9	3	-191	-212.3
8	9	3	-20	-26.2
0	10	3	-123	-137.4
1	10	3	-156	-164.7
2	10	3	42	47.7
3	10	3	70	71.5
4	10	3	-65	-79.3
5	10	3	-95	-110.6
6	10	3	20	7.5
7	10	3	27	34.5
-5	-12	4	88	95.7
-8	-11	4	-56	-52.2
-7	-11	4	20	24.8
-6	-11	4	-28	-29.9
-5	-11	4	-134	-146.6
-4	-11	4	-90	-102.8
-3	-11	4	-115	-125.2
-2	-11	4	-75	-84.7
-1	-11	4	28	3.5
-9	-10	4	5	5.9
-8	-10	4	-107	-109.4
-7	-10	4	-40	-35.1
-6	-10	4	-87	-89.3
-5	-10	4	-202	-208.2
-4	-10	4	22	24.7
-3	-10	4	-49	-57.5
-2	-10	4	-238	-249.6
-1	-10	4	-45	-30.9
0	-10	4	-25	-17.6
1	-10	4	39	37.1
-10	-9	4	-189	-203.9
-9	-9	4	-55	-61.4
-8	-9	4	163	165.2
-7	-9	4	-89	-96.3
-6	-9	4	-207	-212.3
-5	-9	4	14	1.0
-4	-9	4	165	169.5
-3	-9	4	65	61.5
-2	-9	4	-166	-176.3
-1	-9	4	42	44.8
0	-9	4	107	107.5
1	-9	4	-40	-31.7
2	-9	4	13	13.6
-10	-8	4	273	275.5
-9	-8	4	111	120.0
-8	-8	4	-181	-182.3
-7	-8	4	-15	-7.1
-6	-8	4	72	72.7
-5	-8	4	-56	-51.1
-4	-8	4	49	40.7

-3	-8	4	25	19.7
-2	-8	4	-223	-220.7
-1	-8	4	26	14.8
0	-8	4	113	113.5
1	-8	4	-68	-74.1
2	-8	4	50	46.5
3	-8	4	19	31.7
-11	-7	4	155	160.8
-10	-7	4	-101	-104.4
-9	-7	4	-280	-284.1
-8	-7	4	147	154.1
-7	-7	4	112	112.9
-6	-7	4	-160	-163.4
-5	-7	4	-35	-33.2
-4	-7	4	-78	-75.8
-3	-7	4	15	25.9
-2	-7	4	143	134.7
-1	-7	4	183	177.1
0	-7	4	161	151.5
1	-7	4	-66	-69.7
2	-7	4	14	16.1
3	-7	4	184	190.3
4	-7	4	90	91.3
-11	-6	4	-85	-80.5
-10	-6	4	265	264.4
-9	-6	4	-30	-16.3
-8	-6	4	-305	-305.3
-7	-6	4	-79	-80.6
-6	-6	4	-184	-169.3
-5	-6	4	129	117.5
-4	-6	4	355	332.2
-3	-6	4	-114	-104.7
-2	-6	4	23	20.6
-1	-6	4	301	284.7
0	-6	4	88	84.7
1	-6	4	9	8.8
2	-6	4	149	141.1
3	-6	4	101	104.0
4	-6	4	-58	-59.7
5	-6	4	-118	-114.0
-11	-5	4	51	53.9
-10	-5	4	93	84.8
-9	-5	4	-254	-259.1
-8	-5	4	-374	-373.4
-7	-5	4	125	124.3
-6	-5	4	65	60.7
-5	-5	4	-206	-193.6
-4	-5	4	76	77.4
-3	-5	4	-21	-29.1
-2	-5	4	-157	-156.1
-1	-5	4	177	171.7
0	-5	4	366	352.0
1	-5	4	-47	-43.1
2	-5	4	-64	-61.1
3	-5	4	15	19.7
4	-5	4	-43	-29.1
5	-5	4	84	82.9
6	-5	4	40	30.4
-11	-4	4	-48	-51.9
-10	-4	4	-106	-105.6
-9	-4	4	-277	-276.9
-8	-4	4	-323	-322.3
-7	-4	4	-240	-234.6
-6	-4	4	-345	-343.7

-5	-4	4	45	31.5
-4	-4	4	478	466.8
-3	-4	4	-143	-145.3
-2	-4	4	-132	-131.6
-1	-4	4	302	295.9
0	-4	4	247	249.6
1	-4	4	57	49.2
2	-4	4	45	45.6
3	-4	4	66	61.4
4	-4	4	-137	-142.6
5	-4	4	-84	-85.9
6	-4	4	53	60.1
7	-4	4	63	63.0
-11	-3	4	-35	-31.3
-10	-3	4	26	25.6
-9	-3	4	-134	-133.1
-8	-3	4	-214	-216.5
-7	-3	4	359	355.5
-6	-3	4	435	431.1
-5	-3	4	-274	-277.0
-4	-3	4	175	178.6
-3	-3	4	564	565.1
-2	-3	4	92	95.9
-1	-3	4	94	105.0
0	-3	4	265	275.1
1	-3	4	150	150.6
2	-3	4	-77	-77.3
3	-3	4	-5	-9.1
4	-3	4	-264	-259.5
5	-3	4	-296	-301.3
6	-3	4	14	1.9
7	-3	4	-11	-13.0
-10	-2	4	-24	-15.6
-9	-2	4	-161	-159.3
-8	-2	4	116	117.7
-7	-2	4	227	228.6
-6	-2	4	-142	-134.2
-5	-2	4	146	145.7
-4	-2	4	622	625.9
-3	-2	4	104	99.6
-2	-2	4	-239	-254.5
-1	-2	4	-415	-435.6
0	-2	4	-384	-408.3
1	-2	4	209	222.6
2	-2	4	72	67.7
3	-2	4	-236	-242.2
4	-2	4	-341	-345.4
5	-2	4	-181	-195.5
6	-2	4	117	129.4
7	-2	4	83	95.3
8	-2	4	13	4.7
-10	-1	4	61	76.7
-9	-1	4	-99	-102.5
-8	-1	4	-107	-109.0
-7	-1	4	339	339.5
-6	-1	4	393	390.2
-5	-1	4	-128	-129.4
-4	-1	4	-29	-37.1
-3	-1	4	-122	-138.5
-2	-1	4	-323	-337.2
-1	-1	4	400	434.8
0	-1	4	491	531.5
1	-1	4	309	335.1
2	-1	4	-193	-203.6

3	-1	4	30	26.9
4	-1	4	270	271.4
5	-1	4	-169	-153.1
6	-1	4	-62	-62.6
7	-1	4	135	131.1
8	-1	4	-11	-7.8
-10	0	4	31	22.2
-9	0	4	-93	-94.9
-8	0	4	11	10.7
-7	0	4	300	299.1
-6	0	4	116	116.4
-5	0	4	-173	-172.7
-4	0	4	340	344.9
-3	0	4	57	65.3
-2	0	4	-353	-376.3
-1	0	4	564	593.2
0	0	4	-70	-65.0
1	0	4	335	353.0
2	0	4	665	521.1
3	0	4	10	10.9
4	0	4	-32	-22.6
5	0	4	143	143.3
6	0	4	-79	-81.4
7	0	4	19	16.0
8	0	4	55	53.1
9	0	4	-22	-10.0
-9	1	4	-29	-34.7
-8	1	4	103	105.0
-7	1	4	16	13.6
-6	1	4	-29	-24.3
-5	1	4	-62	-59.7
-4	1	4	-99	-102.3
-3	1	4	-174	-162.3
-2	1	4	-655	-678.9
-1	1	4	-161	-141.3
0	1	4	993	1019.5
1	1	4	360	362.9
2	1	4	-215	-216.2
3	1	4	-155	-169.2
4	1	4	-102	-99.9
5	1	4	-120	-116.6
6	1	4	-156	-149.9
7	1	4	-74	-76.4
8	1	4	-20	-17.2
9	1	4	67	66.0
-8	2	4	-31	-42.5
-7	2	4	13	2.2
-6	2	4	-20	-30.6
-5	2	4	-24	-15.3
-4	2	4	21	25.6
-3	2	4	-166	-163.7
-2	2	4	-379	-365.9
-1	2	4	-12	-13.1
0	2	4	235	241.3
1	2	4	281	270.7
2	2	4	521	515.3
3	2	4	-80	-78.0
4	2	4	-223	-206.0
5	2	4	8	5.0
6	2	4	-133	-136.0
7	2	4	-44	-35.5
8	2	4	-130	-132.7
9	2	4	-179	-150.6
-8	3	4	135	136.6
-7	3	4	172	161.7
-6	3	4	50	51.6
-5	3	4	111	117.3
-4	3	4	20	16.4
-3	3	4	-44	-43.7
-2	3	4	-25	-20.6
-1	3	4	35	22.3
0	3	4	288	280.0
1	3	4	69	63.3
2	3	4	-310	-300.7
3	3	4	-414	-378.3
4	3	4	-325	-316.5
5	3	4	-152	-140.5
6	3	4	-293	-290.0
7	3	4	-331	-330.2
8	3	4	45	38.0
9	3	4	129	120.7
-7	4	4	130	130.9
-6	4	4	-15	-16.0
-5	4	4	50	48.3
-4	4	4	46	38.9
-3	4	4	-117	-110.9
-2	4	4	117	110.0
-1	4	4	-29	-24.7
0	4	4	-293	-287.0
1	4	4	-169	-165.1
2	4	4	32	24.1
3	4	4	127	121.4
4	4	4	-35	-22.2
5	4	4	-441	-430.7
6	4	4	-331	-327.9
7	4	4	174	174.4
8	4	4	-24	-29.7
9	4	4	-230	-225.7
-6	5	4	57	57.4
-5	5	4	34	39.7
-4	5	4	33	38.0
-3	5	4	-116	-110.7
-2	5	4	-74	-79.7
-1	5	4	105	95.3
0	5	4	20	10.0
1	5	4	-45	-41.2
2	5	4	137	136.3
3	5	4	-133	-126.2
4	5	4	-107	-107.4
5	5	4	444	437.3
6	5	4	136	133.0
7	5	4	-187	-165.5
8	5	4	307	298.0
9	5	4	156	174.3
-5	6	4	110	118.1
-4	6	4	61	72.3
-3	6	4	-61	-63.0
-2	6	4	123	121.4
-1	6	4	156	161.3
0	6	4	-45	-29.8
1	6	4	-115	-105.1
2	6	4	-166	-156.9
3	6	4	160	161.0
4	6	4	226	220.2
5	6	4	-61	-73.6
6	6	4	-84	-96.1
7	6	4	-22	-29.8
[illegible]	6	4	-80	-72.0
[illegible]	6	4	-86	-81.6
-4	7	4	-14	-16.6
-3	7	4	-26	-27.4
-2	7	4	-14	-3.7
-1	7	4	-87	-85.4
0	7	4	-265	-259.3
1	7	4	-206	-197.2
2	7	4	-55	-55.0
3	7	4	13	7.1
4	7	4	-20	-26.9
5	7	4	160	157.2
6	7	4	156	157.9
7	7	4	-71	-75.5
8	7	4	40	53.6
9	7	4	65	72.6
-3	8	4	20	20.0
-2	8	4	92	92.2
-1	8	4	-92	-85.3
0	8	4	-351	-351.0
1	8	4	-76	-77.4
2	8	4	52	53.7
3	8	4	-49	-57.1
4	8	4	-34	-40.0
5	8	4	-24	-13.2
6	8	4	56	54.0
7	8	4	-53	-49.6
8	8	4	-131	-126.8
-1	9	4	-67	-67.9
0	9	4	-184	-187.2
1	9	4	-103	-104.3
2	9	4	-60	-65.3
3	9	4	-34	-34.3
4	9	4	82	95.1
5	9	4	16	37.6
6	9	4	40	53.9
7	9	4	-15	-9.4
1	10	4	-245	-256.6
2	10	4	72	80.0
3	10	4	-30	-30.6
4	10	4	-21	-24.8
5	10	4	141	152.0
6	10	4	22	13.0
-8	-11	5	-16	-18.5
-7	-11	5	-26	-29.0
-6	-11	5	33	36.0
-5	-11	5	-13	-5.2
-4	-11	5	-66	-82.4
-3	-11	5	-18	-17.2
-2	-11	5	102	116.1
-9	-10	5	116	115.6
-8	-10	5	57	60.6
-7	-10	5	-139	-145.3
-6	-10	5	-145	-155.1
-5	-10	5	-69	-67.1
-4	-10	5	-28	-35.7
-3	-10	5	175	179.3
-2	-10	5	227	237.5
-1	-10	5	56	59.2
0	-10	5	-45	-34.1
-10	-9	5	-51	-54.9
-9	-9	5	21	3.7
-8	-9	5	17	5.2
-7	-9	5	-125	-135.4
-6	-9	5	34	47.6
-5	-9	5	127	132.2
-4	-9	5	-65	-60.9
-3	-9	5	177	180.6
-2	-9	5	294	303.9
-1	-9	5	127	134.5
0	-9	5	80	80.1
1	-9	5	-32	-24.0
2	-9	5	-73	-76.4
-10	-8	5	33	26.7
-9	-8	5	-107	-100.4
-8	-8	5	12	13.2
-7	-8	5	-17	-14.9
-6	-8	5	-146	-145.2
-5	-8	5	-66	-71.9
-4	-8	5	-104	-107.9
-3	-8	5	109	108.3
-2	-8	5	461	461.7
-1	-8	5	80	81.3
0	-8	5	-75	-72.0
1	-8	5	-24	-19.5
2	-8	5	-20	-35.0
3	-8	5	23	4.6
-10	-7	5	-137	-142.5
-9	-7	5	-85	-93.6
-8	-7	5	-50	-50.6
-7	-7	5	-12	-4.5
-6	-7	5	-23	-25.6
-5	-7	5	63	79.7
-4	-7	5	-72	-67.5
-3	-7	5	-30	-20.2
-2	-7	5	373	365.5
-1	-7	5	94	84.3
0	-7	5	-143	-135.2
1	-7	5	-21	-25.5
2	-7	5	-104	-116.0
3	-7	5	-141	-130.1
4	-7	5	62	50.2
-11	-6	5	-16	-22.0
-10	-6	5	74	77.9
-9	-6	5	171	169.3
-8	-6	5	221	221.3
-7	-6	5	59	50.4
-6	-6	5	-92	-84.5
-5	-6	5	28	32.9
-4	-6	5	157	156.4
-3	-6	5	200	192.8
-2	-6	5	323	299.5
-1	-6	5	-24	-21.6
0	-6	5	-61	-56.2
1	-6	5	21	5.9
2	-6	5	-157	-155.7
3	-6	5	-129	-131.5
4	-6	5	-134	-132.6
5	-6	5	-135	-128.7
-11	-5	5	40	40.5
-10	-5	5	24	36.3
-9	-5	5	184	164.1
-8	-5	5	124	125.4
-7	-5	5	162	161.5
-6	-5	5	25	23.0
-5	-5	5	-57	-51.0
-4	-5	5	169	162.8
-3	-5	5	-303	-292.4
-2	-5	5	-120	-107.4
-1	-5	5	-114	-100.4
0	-5	5	-81	-60.5
1	-5	5	34	29.0
2	-5	5	-114	-116.9
3	-5	5	-220	-231.5
4	-5	5	22	23.3
5	-5	5	186	176.0
6	-5	5	-46	-24.0
-10	-4	5	-92	-86.4
-9	-4	5	215	217.3
-8	-4	5	250	263.7
-7	-4	5	-19	-10.1
-6	-4	5	-21	-21.4
-5	-4	5	-43	-54.5
-4	-4	5	-180	-165.2
-3	-4	5	160	166.9
-2	-4	5	304	306.4
-1	-4	5	-86	-90.6
0	-4	5	101	104.0
1	-4	5	209	200.7
2	-4	5	-63	-57.1
3	-4	5	125	120.6
4	-4	5	85	83.9
5	-4	5	-116	-112.5
6	-4	5	27	10.0
-10	-3	5	16	17.3
-9	-3	5	15	12.9
-8	-3	5	184	180.4
-7	-3	5	166	165.6
-6	-3	5	-55	-56.2
-5	-3	5	-63	-61.1
-4	-3	5	113	116.7
-3	-3	5	-105	-102.2
-2	-3	5	-193	-190.2
-1	-3	5	29	31.1
0	-3	5	145	149.2
1	-3	5	330	336.6
2	-3	5	186	199.2
3	-3	5	213	227.7
4	-3	5	130	134.5
5	-3	5	-157	-154.5
6	-3	5	-25	-15.1
7	-3	5	27	16.7
-10	-2	5	-46	-47.3
-9	-2	5	116	120.1
-8	-2	5	140	137.8
-7	-2	5	-115	-112.0
-6	-2	5	-25	-31.7
-5	-2	5	29	30.1
-4	-2	5	-251	-254.6
-3	-2	5	-295	-295.2
-2	-2	5	39	32.3
-1	-2	5	-37	-44.7
0	-2	5	-164	-153.5
1	-2	5	190	202.6
2	-2	5	-85	-93.9
3	-2	5	-273	-267.5
4	-2	5	72	73.6
5	-2	5	-93	-98.7
6	-2	5	-295	-285.9
7	-2	5	12	17.6
-10	-1	5	75	66.2
-9	-1	5	-91	-85.6
-8	-1	5	-93	-69.4
-7	-1	5	9	10.2
-6	-1	5	60	75.4
-5	-1	5	25	19.6
-4	-1	5	-46	-45.7
-3	-1	5	-259	-262.6
-2	-1	5	-361	-365.4
-1	-1	5	170	177.5
0	-1	5	563	603.0
1	-1	5	-134	-125.3
2	-1	5	-212	-221.6
3	-1	5	847	854.0
4	-1	5	174	152.5
5	-1	5	-253	-252.5
6	-1	5	-262	-267.1
7	-1	5	22	15.9
8	-1	5	-74	-72.6
-9	0	5	69	71.4
-8	0	5	150	154.7
-7	0	5	51	51.2
-6	0	5	176	170.5
-5	0	5	161	154.1
-4	0	5	-167	-169.4
-3	0	5	32	30.1
-2	0	5	-116	-127.6
-1	0	5	-326	-323.2
0	0	5	-343	-331.7
1	0	5	-227	-234.1
2	0	5	-105	-124.9
3	0	5	-331	-326.3
4	0	5	-226	-226.0
5	0	5	-94	-101.6
6	0	5	-166	-164.7
7	0	5	45	46.4
8	0	5	25	23.6
-9	1	5	15	20.4
-8	1	5	-16	-5.6
-7	1	5	-25	-33.6
-6	1	5	47	44.1
-5	1	5	160	159.4
-4	1	5	150	140.3
-3	1	5	56	63.1
-2	1	5	-560	-569.9
-1	1	5	-460	-500.5
0	1	5	503	499.0
1	1	5	-16	-5.1
2	1	5	-250	-242.7
3	1	5	116	164.4
4	1	5	-77	-76.6
5	1	5	-259	-239.0
6	1	5	-162	-160.7
7	1	5	116	116.0
8	1	5	56	160.1
-8	2	5	-51	-39.5
-7	2	5	76	67.3
-6	2	5	92	59.7
-5	2	5	69	66.9
-4	2	5	-253	-246.1
-3	2	5	-75	-73.5
-2	2	5	114	119.3
-1	2	5	-412	-419.2
0	2	5	56	56.7
1	2	5	65	65.2
2	2	5	-22	-25.1

3	2	5	460	458.6
4	2	5	78	78.4
5	2	5	-109	-109.2
6	2	5	483	475.2
7	2	5	405	405.6
8	2	5	-90	-90.4
9	2	5	25	17.4
-7	3	5	114	110.3
-6	3	5	74	77.0
-5	3	5	68	66.9
-4	3	5	159	159.5
-3	3	5	44	46.6
-2	3	5	48	51.9
-1	3	5	-60	-63.3
0	3	5	-9	-19.6
1	3	5	166	168.4
2	3	5	35	38.2
3	3	5	-49	-46.3
4	3	5	144	140.5
5	3	5	19	27.9
6	3	5	-310	-306.6
7	3	5	17	10.9
8	3	5	254	254.5
9	3	5	-46	-37.0
-7	4	5	77	75.7
-6	4	5	122	120.0
-5	4	5	-39	-41.6
-4	4	5	-90	-101.3
-3	4	5	-45	-51.9
-2	4	5	-100	-173.6
-1	4	5	-355	-245.0
0	4	5	-6	-10.7
1	4	5	-130	-121.0
2	4	5	-209	-205.0
3	4	5	422	398.6
4	4	5	-9	-12.0
5	4	5	-363	-355.4
6	4	5	404	395.5
7	4	5	396	390.0
8	4	5	-178	-169.5
9	4	5	-131	-128.6
-6	5	5	46	47.6
-5	5	5	39	33.4
-4	5	5	121	126.0
-3	5	5	-52	-55.7
-2	5	5	-275	-272.5
-1	5	5	-252	-245.3
0	5	5	-51	-39.3
1	5	5	117	117.9
2	5	5	-161	-157.1
3	5	5	-391	-386.5
4	5	5	-56	-44.6
5	5	5	213	213.4
6	5	5	-67	-70.1
7	5	5	-115	-106.3
8	5	5	126	124.3
9	5	5	81	76.6
-5	6	5	0	0.3
-4	6	5	-100	-103.3
-3	6	5	-45	-48.4
-2	6	5	-141	-136.7
-1	6	5	-133	-124.6
0	6	5	156	154.3
1	6	5	59	54.5
2	6	5	-162	-160.4
3	6	5	160	179.8
4	6	5	14	32.8
5	6	5	-177	-174.4
6	6	5	191	182.6
7	6	5	93	93.3
8	6	5	-130	-137.0
-3	7	5	32	31.1
-2	7	5	-116	-117.6
-1	7	5	-243	-239.9
0	7	5	-71	-72.5
1	7	5	132	127.2
2	7	5	-93	-93.2
3	7	5	-91	-83.4
4	7	5	80	85.9
5	7	5	-11	-19.0
6	7	5	154	148.6
7	7	5	194	191.2
8	7	5	19	13.4
-2	8	5	11	15.0
-1	8	5	97	95.4
0	8	5	179	185.0
1	8	5	264	272.7
2	8	5	220	225.6
3	8	5	45	52.6
4	8	5	53	60.2
5	8	5	63	67.8
6	8	5	69	69.1
7	8	5	123	123.8
8	9	5	175	189.3
1	9	5	31	48.5
2	9	5	-93	-98.2
3	9	5	8	25.3
4	9	5	129	131.0
5	9	5	-20	-20.2
6	9	5	-32	-6.1
-7	-11	6	-39	-43.2
-6	-11	6	11	2.1
-5	-11	6	22	6.6
-4	-11	6	14	14.2
-3	-11	6	97	109.5
-2	-11	6	112	117.7
-1	-10	6	66	68.6
-6	-10	6	26	29.9
-5	-10	6	-70	-66.7
-4	-10	6	-58	-62.0
-3	-10	6	122	129.1
-2	-10	6	-74	-74.6
-1	-10	6	-231	-239.3
-9	-9	6	142	144.4
-8	-9	6	100	103.5
-7	-9	6	20	2.7
-6	-9	6	95	92.9
-5	-9	6	229	230.0
-4	-9	6	-44	-43.0
-3	-9	6	-108	-108.3
-2	-9	6	63	54.3
-1	-9	6	-21	-16.1
0	-9	6	-19	-23.7
1	-9	6	-73	-66.9
-10	-8	6	37	29.1
-9	-8	6	159	160.6
-8	-8	6	127	128.8
-7	-8	6	116	115.9
-6	-8	6	69	73.0
-5	-8	6	-165	-166.1
-4	-8	6	-336	-337.9
-3	-8	6	-200	-201.7
-23	-8	6	-89	-74.1
-1	-8	6	-156	-151.8
0	-8	6	-16	-7.5
1	-8	6	33	38.3
2	-8	6	-53	-48.8
-10	-7	6	59	67.5
-9	-7	6	283	281.3
-8	-7	6	87	88.0
-7	-7	6	-74	-65.2
-6	-7	6	-58	-54.4
-5	-7	6	90	94.9
-4	-7	6	61	56.9
-3	-7	6	-166	-168.3
-2	-7	6	56	53.3
-1	-7	6	154	149.8
0	-7	6	43	45.9
1	-7	6	53	62.2
2	-7	6	-32	-38.4
3	-7	6	23	7.2
-10	-6	6	-34	-32.2
-9	-6	6	278	271.2
-8	-6	6	41	42.7
-7	-6	6	-94	-88.7
-6	-6	6	118	114.7
-5	-6	6	-150	-146.6
-4	-6	6	-239	-229.7
-3	-6	6	-36	-32.1
-2	-6	6	29	27.8
-1	-6	6	84	84.3
0	-6	6	119	113.3
1	-6	6	189	191.7
2	-6	6	220	218.1
3	-6	6	-12	-14.6
4	-6	6	-126	-112.5
-10	-5	6	-29	-33.5
-9	-5	6	199	194.5
-8	-5	6	90	85.3
-7	-5	6	-126	-125.9
-6	-5	6	21	27.5
-5	-5	6	-79	-85.4
-4	-5	6	-180	-184.6
-3	-5	6	-99	-95.2
-2	-5	6	-181	-181.0
-1	-5	6	-58	-59.4
0	-5	6	-22	-22.3
1	-5	6	-163	-165.4
2	-5	6	-325	-318.5
3	-5	6	-42	-44.7
4	-5	6	126	114.2
5	-5	6	-34	-38.2
-10	-4	6	-103	-95.6
-9	-4	6	59	66.1
-8	-4	6	-29	-29.1
-7	-4	6	-117	-116.5
-6	-4	6	98	103.6
-5	-4	6	-152	-148.4
-4	-4	6	-442	-444.3
-3	-4	6	-56	-54.0
-2	-4	6	382	369.0
-1	-4	6	267	267.7
0	-4	6	-113	-110.7
1	-4	6	-140	-143.6
2	-4	6	236	231.1
3	-4	6	-10	-1.2
4	-4	6	-168	-163.9
5	-4	6	-51	-52.8
6	-4	6	28	33.3
-10	-3	6	33	38.3
-9	-3	6	136	125.5
-8	-3	6	140	134.9
-7	-3	6	-51	-54.5
-6	-3	6	37	35.4
-5	-3	6	-27	-24.0
-4	-3	6	-277	-276.6
-3	-3	6	62	70.3
-2	-3	6	-17	-13.4
-1	-3	6	-291	-297.1
0	-3	6	-300	-308.2
1	-3	6	-283	-293.2
2	-3	6	-294	-294.6
3	-3	6	-79	-74.0
4	-3	6	168	169.8
5	-3	6	46	35.9
6	-3	6	16	15.8
-10	-2	6	29	23.3
-9	-2	6	39	37.2
-8	-2	6	-119	-117.5
-7	-2	6	-78	-66.9
-6	-2	6	103	97.0
-5	-2	6	20	18.1
-4	-2	6	-88	-85.5
-3	-2	6	-59	-67.6
-2	-2	6	61	55.4
-1	-2	6	270	281.2
0	-2	6	-176	-185.5
1	-2	6	-258	-276.2
2	-2	6	103	114.0
3	-2	6	-114	-109.2
4	-2	6	-64	-68.5
5	-2	6	171	172.4
6	-2	6	51	59.8
-7	-2	6	17	28.0
-6	-1	6	12	12.9
-8	-1	6	26	26.6
-7	-1	6	-138	-128.1
-6	-1	6	-51	-43.5
-5	-1	6	-39	-42.4
-4	-1	6	-209	-211.8
-3	-1	6	121	119.9
-2	-1	6	141	143.9
-1	-1	6	44	46.0
0	-1	6	-19	-15.0
1	-1	6	-124	-122.6
2	-1	6	173	169.8
3	-1	6	181	193.5
4	-1	6	296	309.0
5	-1	6	472	481.0
6	-1	6	161	161.4
7	-1	6	-29	-27.0
-9	0	6	-14	-2.7
-8	0	6	9	14.8
-7	0	6	26	48.2
-6	0	6	58	57.2
-5	0	6	-10	-17.6
-4	0	6	98	102.3
-3	0	6	617	615.0
-2	0	6	156	154.4
-1	0	6	-331	-327.1
0	0	6	118	115.4
1	0	6	-79	-82.7
2	0	6	-24	-22.0
3	0	6	90	91.6
4	0	6	-179	-179.6
5	0	6	-10	-7.2
6	0	6	160	154.9
7	0	6	15	23.6
8	0	6	-42	-32.1
-8	1	6	75	76.9
-7	1	6	-101	-101.3
-6	1	6	-260	-263.2
-5	1	6	55	44.4
-4	1	6	-29	-18.3
-3	1	6	-248	-244.1
-2	1	6	55	64.6
-1	1	6	-77	-85.1
0	1	6	-273	-271.3
1	1	6	-129	-126.5
2	1	6	47	47.3
3	1	6	53	48.9
4	1	6	105	108.5
5	1	6	297	281.9
6	1	6	112	110.1
7	1	6	-108	-104.6
8	1	6	-46	-49.8
-8	2	6	-105	-102.0
-7	2	6	68	66.5
-6	2	6	97	101.9
-5	2	6	-145	-152.6
-4	2	6	-142	-144.3
-3	2	6	142	138.6
-2	2	6	25	28.2
-1	2	6	-403	-393.0
0	2	6	-163	-163.9
1	2	6	-136	-131.5
2	2	6	-256	-243.3
3	2	6	61	59.1
4	2	6	12	2.6
5	2	6	-15	-14.9
6	2	6	120	116.2
7	2	6	13	11.1
8	2	6	37	30.9
-7	3	6	-21	-19.7
-6	3	6	-193	-195.4
-5	3	6	-75	-80.6
-4	3	6	133	128.8
-3	3	6	-114	-115.6
-2	3	6	-24	-6.7
-1	3	6	291	297.9
0	3	6	158	151.6
1	3	6	23	21.2
2	3	6	-119	-118.4
3	3	6	62	58.3
4	3	6	279	278.3
5	3	6	15	6.8
6	3	6	-182	-172.2
7	3	6	-122	-119.1
8	3	6	-28	-23.9
-6	4	6	28	20.1
-5	4	6	-92	-95.5
-4	4	6	-17	-19.4
-3	4	6	38	5.4
-2	4	6	-111	-111.1
-1	4	6	-33	-21.2
0	4	6	-46	-42.4
1	4	6	23	23.4
2	4	6	229	230.1
3	4	6	35	33.3
4	4	6	-153	-159.6
5	4	6	150	150.4
6	4	6	187	177.9
7	4	6	15	27.0
8	4	6	164	157.1
-5	5	6	-49	-51.6
-4	5	6	121	126.2
-3	5	6	196	199.5
-2	5	6	-26	-18.7
-1	5	6	186	181.2
0	5	6	690	678.2
1	5	6	385	377.4
2	5	6	-282	-290.7
3	5	6	19	32.3
4	5	6	293	291.5
5	5	6	-113	-110.6
6	5	6	-75	-74.5
7	5	6	13	4.5
8	5	6	-74	-76.4
-4	6	6	22	17.7
-3	6	6	-30	-31.5
-2	6	6	87	89.7
-1	6	6	276	272.0
0	6	6	-86	-83.0
1	6	6	-82	-76.4
2	6	6	332	332.4
3	6	6	76	76.4
4	6	6	-215	-217.6
5	6	6	-113	-120.0
6	6	6	-42	-37.2
7	6	6	54	49.4
8	6	6	-26	-24.4
-3	7	6	-121	-122.2
-2	7	6	150	162.2
-1	7	6	103	99.5
0	7	6	-290	-293.0
1	7	6	-225	-221.4
2	7	6	-70	-76.5
3	7	6	-293	-300.6
4	7	6	-150	-133.7
5	7	6	123	118.6
6	7	6	112	119.1
7	7	6	50	45.9
8	7	6	-33	-49.9
-2	8	6	174	164.3
-1	8	6	99	97.7
0	8	6	-50	-69.4
1	8	6	-89	-92.0
2	8	6	-63	-59.7
3	8	6	84	86.7
4	8	6	21	24.1

-5	-10	7	-2	-11.2
-4	-10	7	118	112.8
-3	-10	7	62	53.6
-2	-10	7	-99	-102.2
-8	-9	7	-136	-135.4
-7	-9	7	-67	-65.3
-6	-9	7	-13	-25.4
-5	-9	7	130	134.9
-4	-9	7	27	27.3
-3	-9	7	-200	-199.7
-2	-9	7	74	76.6
-1	-9	7	211	201.9
0	-9	7	59	53.3
-9	-8	7	-75	-79.5
-8	-8	7	-155	-151.2
-7	-8	7	87	82.5
-6	-8	7	19	23.1
-5	-8	7	-120	-126.9
-4	-8	7	52	49.2
-3	-8	7	-55	-54.3
-2	-8	7	-166	-165.5
-1	-8	7	-196	-192.4
0	-8	7	-214	-204.2
1	-8	7	-24	-1.2
-9	-7	7	-120	-116.2
-8	-7	7	-190	-189.1
-7	-7	7	-87	-86.9
-6	-7	7	-51	-51.0
-5	-7	7	-62	-53.0
-4	-7	7	201	197.5
-3	-7	7	54	43.6
-2	-7	7	-147	-138.4
-1	-7	7	76	71.7
0	-7	7	53	43.4
1	-7	7	-80	-70.0
2	-7	7	25	19.6
-10	-6	7	17	3.0
-9	-6	7	-105	-99.9
-8	-6	7	-94	-85.6
-7	-6	7	5	1.9
-6	-6	7	3	3.5
-5	-6	7	-37	-38.2
-4	-6	7	12	14.6
-3	-6	7	-24	-20.9
-2	-6	7	-70	-63.1
-1	-6	7	-253	-239.9
0	-6	7	-396	-389.6
1	-6	7	97	93.0
2	-6	7	229	230.4
3	-6	7	-140	-131.6
-10	-5	7	-101	-100.1
-9	-5	7	-154	-152.7
-8	-5	7	-109	-104.4
-7	-5	7	29	7.0
-6	-5	7	169	165.9
-5	-5	7	12	12.6
-4	-5	7	74	66.5
-3	-5	7	195	185.7
-2	-5	7	-120	-120.4
-1	-5	7	30	36.0
0	-5	7	204	207.3
1	-5	7	-144	-143.7
2	-5	7	-190	-184.6
3	-5	7	132	133.0

4	-5	7	189	192.9
-10	-4	7	-20	-22.9
-9	-4	7	-212	-203.4
-8	-4	7	-28	-17.2
-7	-4	7	20	21.9
-6	-4	7	-140	-142.2
-5	-4	7	48	51.6
-4	-4	7	39	38.7
-3	-4	7	-15	-24.3
-2	-4	7	314	312.0
-1	-4	7	146	142.1
0	-4	7	-303	-315.1
1	-4	7	207	210.9
2	-4	7	492	508.9
3	-4	7	78	76.9
4	-4	7	58	54.1
5	-4	7	192	176.4
-9	-3	7	60	60.1
-8	-3	7	46	48.5
-7	-3	7	27	22.7
-6	-3	7	135	132.6
-5	-3	7	244	249.2
-4	-3	7	252	254.4
-3	-3	7	112	112.2
-2	-3	7	-153	-163.5
-1	-3	7	37	33.0
0	-3	7	166	176.7
1	-3	7	-40	-40.6
2	-3	7	-195	-190.2
3	-3	7	-237	-241.3
4	-3	7	41	34.3
5	-3	7	167	161.8
6	-3	7	-60	-55.5
-9	-2	7	-44	-56.3
-8	-2	7	-84	-81.6
-7	-2	7	-92	-91.9
-6	-2	7	-170	-180.6
-5	-2	7	-95	-98.7
-4	-2	7	-68	-68.8
-3	-2	7	-106	-105.9
-2	-2	7	-10	-2.2
-1	-2	7	74	74.1
0	-2	7	-29	-38.2
1	-2	7	-56	-60.4
2	-2	7	119	114.5
3	-2	7	23	28.0
4	-2	7	-34	-42.0
5	-2	7	107	95.9
6	-2	7	24	18.0
-9	-1	7	59	55.7
-8	-1	7	133	125.0
-7	-1	7	-56	-62.4
-6	-1	7	-139	-139.0
-5	-1	7	45	46.0
-4	-1	7	-97	-94.0
-3	-1	7	-222	-228.9
-2	-1	7	32	25.7
-1	-1	7	27	19.3
0	-1	7	-82	-84.5
1	-1	7	-19	-22.4
2	-1	7	-5	-1.9
3	-1	7	-195	-201.6
4	-1	7	-50	-55.1
5	-1	7	276	284.0

6	-1	7	17	3.7
-8	0	7	-16	-1.5
-7	0	7	-40	-59.4
-6	0	7	-153	-154.4
-5	0	7	-115	-110.0
-4	0	7	-19	-21.6
-3	0	7	229	228.7
-2	0	7	395	400.7
-1	0	7	130	135.0
0	0	7	104	104.3
1	0	7	47	50.0
2	0	7	-35	-32.9
3	0	7	92	103.6
4	0	7	-74	-84.2
5	0	7	-204	-201.9
6	0	7	-59	-58.9
7	0	7	-27	-16.0
-8	1	7	43	49.6
-7	1	7	-83	-84.7
-6	1	7	-141	-148.3
-5	1	7	107	100.1
-4	1	7	-66	-57.2
-3	1	7	-394	-394.1
-2	1	7	289	247.3
-1	1	7	395	395.2
0	1	7	-40	-39.4
1	1	7	60	56.9
2	1	7	11	9.2
3	1	7	-122	-119.6
4	1	7	10	1.1
5	1	7	106	106.6
6	1	7	89	92.9
7	1	7	-47	-50.1
-7	2	7	21	14.0
-6	2	7	12	10.2
-5	2	7	-32	-11.5
-4	2	7	57	66.5
-3	2	7	173	170.5
-2	2	7	624	622.7
-1	2	7	540	540.2
0	2	7	-40	-44.1
1	2	7	33	30.0
2	2	7	-6	-10.6
3	2	7	-132	-129.3
4	2	7	71	63.6
5	2	7	-31	-11.6
6	2	7	-104	-173.4
7	2	7	-59	-60.5
-6	3	7	-20	-31.7
-5	3	7	20	9.9
-4	3	7	30	36.4
-3	3	7	-10	-17.5
-2	3	7	34	31.9
-1	3	7	236	240.0
0	3	7	105	101.2
1	3	7	-79	-80.9
2	3	7	-84	-78.0
3	3	7	-27	-37.7
4	3	7	-73	-79.9
5	3	7	-50	-51.4
6	3	7	64	58.6
7	3	7	-22	-24.5
-5	4	7	16	11.0

-4	4	7	-33	-29.8
-3	4	7	-45	-43.6
-2	4	7	230	226.0
-1	4	7	59	55.0
0	4	7	-502	-498.0
1	4	7	-154	-148.0
2	4	7	31	27.1
3	4	7	-394	-396.1
4	4	7	-172	-174.3
5	4	7	126	122.7
6	4	7	-17	-3.7
7	4	7	-33	-35.4
-4	5	7	-63	-68.2
-3	5	7	12	10.4
-2	5	7	-73	-68.4
-1	5	7	11	8.7
0	5	7	191	182.7
1	5	7	20	13.3
2	5	7	-92	-92.4
3	5	7	87	86.6
4	5	7	80	68.2
5	5	7	-22	-16.7
6	5	7	22	32.0
7	5	7	-22	-17.9
-3	6	7	-32	-45.1
-2	6	7	239	244.1
-1	6	7	51	55.4
0	6	7	-423	-428.1
1	6	7	-154	-154.1
2	6	7	134	133.2
3	6	7	-93	-87.9
4	6	7	-11	-10.0
5	6	7	26	37.5
6	6	7	-54	-47.6
-1	7	7	-10	-7.7
0	7	7	96	98.1
1	7	7	102	104.0
2	7	7	95	92.6
3	7	7	-33	-33.2
4	7	7	25	9.3
5	7	7	87	90.0
-7	-9	8	-17	-9.4
-6	-9	8	14	3.7
-5	-9	8	6	11.2
-4	-9	8	88	85.9
-3	-9	8	-56	-47.5
-2	-9	8	-123	-112.1
-1	-9	8	-23	-27.9
-0	-8	8	163	159.5
-7	-8	8	92	91.1
-6	-8	8	-81	-89.4
-5	-8	8	40	42.4
-4	-8	8	249	252.4
-3	-8	8	131	140.9
-2	-8	8	21	16.1
-1	-8	8	-21	-22.7
0	-8	8	-98	-96.5
-9	-7	8	20	2.2
-8	-7	8	-122	-120.6
-7	-7	8	-139	-139.4
-6	-7	8	34	33.0
-5	-7	8	65	65.9
-4	-7	8	180	173.2
-3	-7	8	195	174.3

-2	-7	8	-70	-67.0
-1	-7	8	44	42.5
0	-7	8	188	185.9
1	-7	8	110	102.0
-9	-6	8	-88	-81.7
-8	-6	8	190	191.5
-7	-6	8	168	165.6
-6	-6	8	47	42.5
-5	-6	8	112	112.9
-4	-6	8	76	75.0
-3	-6	8	111	107.1
-2	-6	8	16	3.4
-1	-6	8	-140	-136.1
0	-6	8	-35	-33.7
1	-6	8	-32	-31.9
2	-6	8	-120	-109.2
-9	-5	8	-72	-71.0
-8	-5	8	-143	-140.1
-7	-5	8	-240	-237.6
-6	-5	8	-142	-140.0
-5	-5	8	150	145.9
-4	-5	8	59	59.0
-3	-5	8	-179	-175.4
-2	-5	8	-92	-98.0
-1	-5	8	155	157.7
0	-5	8	66	65.9
1	-5	8	-93	-87.9
2	-5	8	14	9.4
3	-5	8	88	73.1
-9	-4	8	-46	-52.0
-8	-4	8	-70	-67.5
-7	-4	8	40	38.0
-6	-4	8	-11	-15.0
-5	-4	8	-155	-147.1
-4	-4	8	-160	-154.2
-3	-4	8	142	146.5
-2	-4	8	19	28.9
-1	-4	8	-218	-226.5
0	-4	8	59	64.1
1	-4	8	89	93.0
2	-4	8	-41	-42.3
3	-4	8	29	33.5
4	-4	8	11	12.0
-9	-3	8	-32	-20.0
-8	-3	8	-32	-31.2
-7	-3	8	-139	-141.1
-6	-3	8	-199	-198.7
-5	-3	8	322	321.4
-4	-3	8	435	442.4
-3	-3	8	-91	-97.0
-2	-3	8	-88	-88.0
-1	-3	8	219	234.2
0	-3	8	160	175.6
1	-3	8	15	4.3
2	-3	8	16	25.7
-8	-2	8	-101	-97.3
-7	-2	8	-159	-152.1
-6	-2	8	-105	-99.0
-5	-2	8	-137	-126.2
-4	-2	8	13	2.0
-3	-2	8	200	205.9
-2	-2	8	-150	-150.3
-1	-2	8	-310	-320.1
-3	-2	8	191	187.0

-2	-2	8	190	188.2
-1	-2	8	-136	-140.5
0	-2	8	116	121.7
1	-2	8	72	70.5
2	-2	8	-3	-0.5
3	-2	8	127	123.5
-2	-1	8	-69	-66.1
-1	-1	8	-104	-95.5
0	-1	8	70	69.9
1	-1	8	123	110.3
-6	-1	8	-44	-29.3
-5	-1	8	204	211.3
-4	-1	8	392	396.3
-3	-1	8	166	171.3
-2	-1	8	127	131.4
-1	-1	8	27	20.6
0	-1	8	32	29.7
1	-1	8	68	69.0
-2	-1	8	-20	-23.0
-1	-1	8	16	3.0
0	-1	8	-104	-92.7
-5	-1	8	-185	-180.9
-4	-1	8	12	8.9
-3	-1	8	106	109.1
-2	-1	8	36	35.7
-1	-1	8	-172	-174.0
0	-1	8	-112	-111.0
-2	0	8	160	160.2
-1	0	8	-38	-54.4
0	0	8	-133	-132.2
1	0	8	44	31.9
2	0	8	20	36.0
3	0	8	7	3.6
-1	1	8	-127	-127.5
0	1	8	-122	-130.1
1	1	8	71	61.5
2	1	8	50	46.9
-1	2	8	94	96.7
0	2	8	-30	-29.0
1	2	8	17	12.9
0	3	8	-88	-90.0
-1	3	8	-256	-308.3
0	3	8	-265	-259.2
1	3	8	-146	-137.6
0	4	8	15	0.9
-1	4	8	-157	-170.2
0	4	8	-121	-126.0
1	4	8	70	76.5
0	5	8	-12	-3.7
1	5	8	-12	-1.7
0	6	8	-40	-24.1
1	6	8	-10	-6.0
0	7	8	-61	-64.9
1	7	8	-171	-173.3
0	8	8	-15	-11.1
1	8	8	150	149.7
0	9	8	-41	-43.0
1	9	8	24	24.3
0	10	8	151	151.0
1	10	8	22	3.4
0	11	8	-27	-35.4
1	11	8	20	36.2
0	12	8	26	28.0
1	12	8	15	10.7

-4	3	8	-29	-31.1	-5	-5	9	38	29.4	2	0	9	115	133.4
-3	3	8	99	94.2	-4	-5	9	-48	-47.1	3	0	9	16	7.2
-2	3	8	-155	-157.8	-3	-5	9	-82	-83.3	4	0	9	27	25.4
-1	3	9	-306	-306.3	-2	-5	9	135	129.0	-6	1	9	105	93.7
0	3	8	-84	-81.8	-1	-5	9	67	75.2	-5	1	9	-11	-8.0
1	3	8	68	67.7	0	-5	9	-63	-63.8	-4	1	9	109	115.7
2	3	8	37	33.8	1	-5	9	-20	-11.8	-3	1	9	126	130.6
3	3	8	-64	-55.1	2	-5	9	17	19.1	-2	1	9	-237	-240.7
4	3	8	12	5.7	-8	-4	9	-36	-21.3	-1	1	9	-57	-63.9
5	3	8	22	23.7	-7	-4	9	269	263.3	0	1	9	187	200.5
6	3	8	-24	-13.0	-6	-4	9	216	207.6	1	1	9	-3	-6.0
-4	4	8	-19	-4.4	-5	-4	9	-121	-120.4	2	1	9	-88	-99.9
-3	4	8	18	12.7	-4	-4	9	160	157.4	3	1	9	78	82.1
-2	4	8	26	7.8	-3	-4	9	295	293.2	4	1	9	116	111.2
-1	4	8	24	20.3	-2	-4	9	-175	-172.9	5	1	9	-38	-30.6
0	4	8	91	94.6	-1	-4	9	-180	-178.7	-5	2	9	-28	-13.4
1	4	8	53	60.1	0	-4	9	119	110.0	-4	2	9	32	37.4
2	4	8	13	2.2	1	-4	9	-17	-2.4	-3	2	9	-15	-17.2
3	4	8	-26	-16.8	2	-4	9	-29	-35.8	-2	2	9	-160	-166.1
4	4	8	-45	-31.6	3	-4	9	-16	-3.1	-1	2	9	-15	-6.8
5	4	8	24	18.4	-8	-3	9	84	83.0	0	2	9	-10	-1.5
6	4	8	72	64.7	-7	-3	9	-53	-47.9	1	2	9	-10	-0.9
-3	5	8	-140	-131.0	-6	-3	9	-153	-151.4	2	2	9	239	239.5
-2	5	8	8	9.1	-5	-3	9	41	35.7	3	2	9	177	176.5
-1	5	8	48	48.5	-4	-3	9	49	50.3	4	2	9	14	14.4
0	5	8	-88	-92.6	-3	-3	9	-120	-125.1	-4	3	9	13	16.2
1	5	8	-42	-45.0	-2	-3	9	-101	-93.0	-3	3	9	52	59.7
2	5	8	107	97.4	-1	-3	9	-81	-73.2	-2	3	9	-120	-116.9
3	5	8	63	69.3	0	-3	9	-23	-20.4	-1	3	9	-166	-168.6
4	5	9	146	144.5	1	-3	9	-44	-45.0	0	3	9	-7	-8.6
5	5	8	130	126.0	2	-3	9	-42	-45.3	1	3	9	-24	-29.9
-1	6	8	-94	-91.4	3	-3	9	51	46.2	2	3	9	-32	-24.1
0	6	8	-32	-27.2	-7	-2	9	154	151.8	3	3	9	48	46.6
1	6	8	-104	-99.7	-6	-2	9	107	110.2	4	3	9	-35	-29.7
2	6	8	-146	-139.0	-5	-2	9	-232	-229.6	-2	4	9	-100	-100.1
3	6	8	-30	-26.2	-4	-2	9	-140	-143.8	-1	4	9	-29	-37.9
4	6	8	-45	-33.8	-3	-2	9	-46	-43.5	0	4	9	42	45.5
-7	-8	9	-45	-44.1	-2	-2	9	-258	-260.4	1	4	9	-37	-33.5
-6	-8	9	-58	-47.8	-1	-2	9	-296	-303.3	2	4	9	65	62.5
-5	-8	9	-108	-102.1	0	-2	9	-105	-125.1	3	4	9	117	119.7
-4	-8	9	-123	-118.2	1	-2	9	-21	-19.3	4	4	9	25	21.8
-3	-8	9	25	16.2	2	-2	9	30	34.0	0	5	9	-30	-26.3
-2	-8	9	61	55.4	3	-2	9	122	103.7	1	5	9	-49	-51.3
-7	-7	9	-124	-116.0	4	-2	9	37	41.3	2	5	9	3	7.5
-6	-7	9	-34	-26.1	-7	-1	9	-22	-17.6	-5	-7	10	97	92.6
-5	-7	9	-86	-81.7	-6	-1	9	-77	-77.1	-4	-7	10	-12	-21.6
-4	-7	9	-171	-158.8	-5	-1	9	-52	-59.1	-3	-7	10	-144	-141.0
-3	-7	9	28	24.7	-4	-1	9	117	111.9	-6	-6	10	16	3.1
-2	-7	9	48	43.6	-3	-1	9	52	52.9	-5	-6	10	-8	-17.7
-1	-7	9	18	13.5	-2	-1	9	-144	-148.3	-4	-6	10	-98	-90.7
0	-7	9	59	58.7	-1	-1	9	-77	-74.9	-3	-6	10	-145	-128.8
-8	-6	9	-23	-20.1	0	-1	9	114	131.3	-2	-6	10	-19	-14.5
-7	-6	9	162	153.7	1	-1	9	52	49.9	-1	-6	10	-11	-11.0
-6	-6	9	154	144.3	2	-1	9	-55	-56.7	-6	-5	10	-81	-79.0
-5	-6	9	-14	-2.3	3	-1	9	177	177.3	-5	-5	10	-118	-111.6
-4	-6	9	-17	-6.1	4	-1	9	115	118.3	-4	-5	10	-140	-134.0
-3	-6	9	120	122.6	-6	0	9	78	71.6	-3	-5	10	-109	-192.2
-2	-6	9	33	37.9	-5	0	9	49	39.6	-2	-5	10	-114	-116.6
-1	-6	9	68	71.0	-4	0	9	92	87.7	-1	-5	10	-49	-55.5
0	-6	9	124	117.5	-3	0	9	-169	-165.3	0	-5	10	17	1.4
1	-6	9	-111	-108.4	-2	0	9	-252	-251.2	-6	-4	10	-81	-76.6
-8	-5	9	74	76.1	-1	0	9	-62	-63.1	-5	-4	10	15	7.5
-7	-5	9	-59	-53.6	0	0	9	-90	-100.5	-4	-4	10	72	72.0
-6	-5	9	-146	-152.4	1	0	9	38	39.7	-3	-4	10	-66	-65.2

0	0	6	469	-473.2
0	0	8	297	-274.9
0	0	10	802	-780.7
0	0	12	514	-507.9
0	0	14	2617	2607.5
0	0	16	501	-497.9
2	0	-16	110	-130.8
2	0	-14	267	270.3
2	0	-12	137	-134.8
2	0	-10	754	-737.5
2	0	-8	643	667.8
2	0	-6	1347	1359.8
2	0	4	1654	-1664.8
2	0	6	614	579.8
2	0	8	815	778.7
2	0	10	464	-472.0
2	0	12	240	-239.3
2	0	14	416	415.8
2	0	16	[illegible]	-18.8
4	0	-16	84	87.5
4	0	-14	238	214.4
4	0	-12	937	-940.7
4	0	-10	826	-792.5
4	0	-8	435	459.8
4	0	-6	2013	2046.7
4	0	-4	1677	1742.1
4	0	2	2596	-2756.5
4	0	4	1513	-1452.1
4	0	6	784	747.4
4	0	8	1378	1378.0
4	0	10	476	456.3
4	0	12	588	-600.3
4	0	14	230	-218.9
6	0	-16	34	-48.3
6	0	-14	43	47.5
6	0	-12	317	266.2
6	0	-10	459	-109.6
6	0	-8	118	85.7
6	0	-6	155	139.6
6	0	-4	800	-793.0
6	0	-2	426	420.1
6	0	0	362	-352.8
6	0	2	704	692.9
6	0	4	179	-163.4
6	0	6	20	-17.2
6	0	8	118	95.4
6	0	10	211	-210.2
6	0	12	134	-87.1
6	0	14	96	78.3
8	0	-16	267	-218.2
8	0	-14	120	86.8
8	0	-12	479	468.2
8	0	-10	392	-411.7
8	0	-8	20	26.3
8	0	-6	1212	1141.6
8	0	-4	621	-606.3
8	0	-2	773	-702.2
8	0	0	519	510.8
8	0	2	1097	1019.9
8	0	4	837	-819.2
8	0	6	212	-225.2
8	0	8	434	413.2
8	0	10	306	-299.6
8	0	12	222	-196.8
10	0	-14	382	-376.7
10	0	-12	236	-155.8
10	0	-10	442	479.4
10	0	-8	451	470.9
10	0	-6	990	-976.2
10	0	-4	627	-615.4
10	0	-2	1114	1096.6
10	0	0	1044	-1004.6
10	0	2	490	-490.0
10	0	4	863	872.4
10	0	6	252	242.5
10	0	8	[illegible]	-296.6
10	0	10	227	-244.3
10	0	12	303	291.2
12	0	-14	261	308.6
12	0	-12	683	-716.1
12	0	-10	308	332.3
12	0	-8	308	328.1
12	0	-6	989	-959.3
12	0	-4	489	485.4
12	0	-2	148	191.7
12	0	0	409	396.4
12	0	2	913	-911.6
12	0	4	328	353.7
12	0	6	286	324.7
12	0	8	597	-619.8
12	0	10	255	241.5
14	0	-12	297	-277.3
14	0	-10	108	132.9
14	0	-8	422	439.7
14	0	-6	314	-356.2
14	0	-4	845	-872.6
14	0	-2	1465	1500.4
14	0	0	378	-385.6
14	0	2	385	-438.0
14	0	4	276	241.4
14	0	6	249	264.4
14	0	8	194	-195.0
16	0	-10	142	78.1
16	0	-8	49	98.9
16	0	-6	28	44.9
16	0	-4	361	-331.8
16	0	-2	497	463.1
16	0	0	224	-212.7
16	0	2	197	-153.8
16	0	4	20	-27.6
18	0	-6	157	-147.6
18	0	-4	553	-538.3
18	0	-2	614	613.3
18	0	0	67	109.3
1	1	-16	20	-58.5
1	1	-15	109	109.7
1	1	-14	51	-65.2
1	1	-13	34	-10.0
1	1	-12	39	-9.5
1	1	-11	20	-47.2
1	1	-10	78	94.7
1	1	-9	67	-40.8
1	1	-8	32	51.2
1	1	-7	96	-101.6
1	1	-6	30	4.6
1	1	-5	28	-19.6
1	1	5	82	47.3
1	1	6	74	-82.3
1	1	7	69	75.1
1	1	8	20	20.6
1	1	9	20	-3.5
1	1	10	41	20.7
1	1	11	100	-77.3
1	1	12	143	101.6
1	1	13	194	-198.3
1	1	14	55	-45.5
1	1	15	173	121.0
1	1	16	28	-6.8
3	1	-16	517	-507.6
3	1	-15	152	134.0
3	1	-14	548	537.2
3	1	-13	666	-660.4
3	1	-12	131	95.7
3	1	-11	262	243.3
3	1	-10	222	-205.1
3	1	-9	538	-536.6
3	1	-8	272	237.7
3	1	-7	767	722.2
3	1	-6	161	-188.7
3	1	-5	938	-921.8
3	1	-4	599	613.5
3	1	3	1535	1545.6
3	1	4	716	-725.2
3	1	5	434	-423.7
3	1	6	463	452.5
3	1	7	502	561.1
3	1	8	385	-301.9
3	1	9	316	-311.3
3	1	10	150	121.7
3	1	11	275	261.3
3	1	12	695	-683.9
3	1	13	234	217.2
3	1	14	455	463.2
3	1	15	494	-480.1
5	1	-16	28	-25.4
5	1	-15	74	37.6
5	1	-14	113	144.1
5	1	-13	48	-21.3
5	1	-12	195	200.5
5	1	-11	284	-272.1
5	1	-10	1125	-1081.3
5	1	-9	43	33.3
5	1	-8	631	615.6
5	1	-7	1310	1283.6
5	1	-6	929	873.2
5	1	-5	1125	-1082.3
5	1	-4	614	-592.9
5	1	-3	777	-794.7
5	1	-2	102	105.3
5	1	-1	285	309.1
5	1	0	582	584.2
5	1	1	682	705.6
5	1	2	20	-77.8
5	1	3	383	-367.6
5	1	4	1735	-1701.3
5	1	5	381	-366.3
5	1	6	631	624.2
5	1	7	954	919.9
5	1	8	702	754.5
5	1	9	541	-498.5
5	1	10	332	-338.0
5	1	11	20	5.4
5	1	12	60	-92.1
5	1	13	127	84.5
5	1	14	20	41.4
5	1	15	20	3.4
7	1	11	100	4.5
7	1	-15	59	36.5
7	1	-14	52	75.7
7	1	-13	376	-404.1
7	1	-12	143	123.3
7	1	-11	341	348.0
7	1	-10	279	-285.0
7	1	-9	506	479.6
7	1	-8	392	-358.3
7	1	-7	133	-131.4
7	1	-6	51	32.9
7	1	-5	1162	-1108.8
7	1	-4	698	683.4
7	1	-3	763	722.0
7	1	-2	359	-355.4
7	1	-1	147	145.9
7	1	0	125	-112.5
7	1	1	1014	-998.2
7	1	2	736	692.1
7	1	3	701	745.5
7	1	4	486	-448.4
7	1	5	579	528.7
7	1	6	374	-398.3
7	1	7	109	-105.5
7	1	8	138	152.7
7	1	9	449	-435.6
7	1	10	333	352.7
7	1	11	92	131.0
7	1	12	163	-136.5
7	1	13	49	29.0
7	1	14	25	-55.0
9	1	-15	144	153.4
9	1	-14	20	7.2
9	1	-13	240	-264.3
9	1	-12	161	-185.6
9	1	-11	130	-112.8
9	1	-10	84	94.0
9	1	-9	178	170.1
9	1	-8	20	-16.8
9	1	-7	328	-288.5
9	1	+6	98	-101.2
9	1	-5	285	304.3
9	1	-4	410	418.6
9	1	-3	438	397.5
9	1	-2	151	-107.5
9	1	-1	199	182.5
9	1	0	161	-149.1
9	1	1	467	-424.7
9	1	2	362	-377.1
9	1	3	20	-54.7
9	1	4	294	264.3
9	1	5	72	88.6
9	1	6	112	-108.9
9	1	7	178	-176.1
9	1	8	106	-35.9
9	1	9	154	127.4
9	1	10	233	263.2
9	1	11	157	172.4
9	1	12	129	-74.4
9	1	13	30	-61.7
11	1	-15	169	-150.2
11	1	-14	175	-114.7
11	1	-13	92	-77.4
11	1	-12	286	290.0
11	1	-11	250	270.7
11	1	-10	118	-36.1
11	1	-9	158	161.0
11	1	-8	47	107.6
11	1	-7	554	517.7
11	1	-6	28	-43.2
11	1	-5	635	-627.8
11	1	-4	323	-327.4
11	1	-3	268	-255.0
11	1	-2	138	-111.0
11	1	-1	158	-151.4
11	1	0	48	-68.3
11	1	1	34	33.9
11	1	2	715	683.3
11	1	3	421	437.2
11	1	4	142	-119.1
11	1	5	35	-0.4
11	1	6	64	-44.5
11	1	7	133	165.1
11	1	8	167	-196.5
11	1	9	284	-282.2
11	1	10	132	-72.2
11	1	11	52	-66.1
13	1	-13	459	457.3
13	1	-12	185	178.6
13	1	-11	92	119.0
13	1	-10	257	-241.7
13	1	-9	416	-454.3
13	1	-8	364	355.9
13	1	-7	158	131.8
13	1	-6	616	628.5
13	1	-5	122	-105.4
13	1	-4	423	-412.3
13	1	-3	102	-159.8
13	1	-2	390	-376.2
13	1	-1	68	-72.2
13	1	0	325	-324.8
13	1	1	586	578.4
13	1	2	311	311.0
13	1	3	112	141.3
13	1	4	45	-34.3
13	1	5	523	-505.2
13	1	6	188	237.5
13	1	7	108	143.1
13	1	8	377	344.8
13	1	9	28	-34.9
15	1	-11	73	76.8
15	1	-10	248	-249.4
15	1	-9	418	-413.3
15	1	-8	164	-127.5
15	1	-7	32	-97.3
15	1	-6	369	-387.5
15	1	-5	320	-277.5
15	1	-4	642	657.3
15	1	-3	341	328.4
15	1	-2	264	192.2
15	1	-1	801	775.9
15	1	0	76	55.2
15	1	1	315	-316.9
15	1	2	117	-120.3
15	1	3	20	-35.9
15	1	4	316	-289.4
15	1	5	332	-333.1
15	1	6	20	5.1
15	1	7	48	-84.3
17	1	-9	69	-33.6
17	1	-8	158	112.4
17	1	-7	83	82.2
17	1	-6	20	-59.6
17	1	-5	247	231.4
17	1	-4	874	-849.2
17	1	-3	448	424.8
17	1	-2	651	639.5
17	1	-1	577	-557.8
17	1	0	190	131.2
17	1	1	174	-166.5
17	1	2	94	37.4
17	1	3	71	64.4
0	2	4	787	-808.7
0	2	5	1420	1409.3
0	2	6	494	499.9
0	2	7	72	-98.1
0	2	8	362	364.7
0	2	9	722	-694.6
0	2	10	283	-263.0
0	2	11	31	42.2
0	2	12	67	-88.6
0	2	13	456	466.4
0	2	14	219	213.8
0	2	15	131	-130.5
0	2	16	30	-68.9
2	2	-16	400	-413.0
2	2	-15	20	-56.6
2	2	-14	372	-352.4
2	2	-13	323	-314.3
2	2	-12	578	569.5
2	2	-11	1027	-1027.1
2	2	-10	20	-10.3
2	2	-9	1019	1001.0
2	2	-8	1563	1570.6
2	2	-7	1166	1116.3
2	2	-6	331	352.0
2	2	-5	1492	-1482.6
2	2	-4	3217	-3528.8
2	2	4	183	194.3
2	2	5	1802	1834.3
2	2	6	1746	1702.5
2	2	7	1252	1264.2
2	2	8	51	54.0
2	2	9	865	-839.6
2	2	10	1050	-1060.9
2	2	11	617	602.7
2	2	12	596	-602.8
2	2	13	237	-237.1
2	2	14	126	132.7
2	2	15	290	-272.3
2	2	16	645	604.6
4	2	-16	58	60.8
4	2	-15	181	165.5
4	2	-14	59	68.6

Tab. 8 Gemessene und berechnete Strukturfaktoren des Racemats

4	2	-13	171	-171.9	8	2	-9	40	-19.5	12	2	-1	178	-158.1	1	3	-7	68	48.0	5	3	3	1463	-1508.9	9	3	5	20	-44.9
4	2	-12	113	108.7	8	2	-8	47	18.6	12	2	0	216	-225.9	1	3	-6	816	789.8	5	3	4	1243	1237.6	9	3	6	35	-45.6
4	2	-11	129	95.9	8	2	-7	20	22.7	12	2	1	410	-437.8	1	3	-5	458	482.3	5	3	5	284	-273.0	9	3	7	60	35.6
4	2	-10	271	-302.7	8	2	-6	499	-513.1	12	2	2	571	-549.4	1	3	-4	1400	-1416.2	5	3	6	567	-552.7	9	3	8	204	-179.6
4	2	-9	321	315.3	8	2	-5	335	-328.4	12	2	3	347	375.0	1	3	4	1112	1119.5	5	3	7	20	-75.5	9	3	9	180	248.6
4	2	-8	469	-446.2	8	2	-4	20	48.1	12	2	4	72	-104.7	1	3	5	278	-288.5	5	3	8	622	609.0	9	3	10	52	-55.0
4	2	-7	272	-271.5	8	2	-3	124	-128.4	12	2	5	61	-83.2	1	3	6	835	-825.9	5	3	9	290	-300.7	9	3	11	220	-255.8
4	2	-6	183	190.0	8	2	-2	204	213.9	12	2	6	188	208.2	1	3	7	20	-20.8	5	3	10	45	-50.9	9	3	12	162	164.7
4	2	-5	1077	-1094.3	8	2	-1	133	124.6	12	2	7	341	-452.4	1	3	8	527	494.1	5	3	11	429	451.9	11	3	-14	86	80.0
4	2	-4	302	299.8	8	2	0	423	414.0	12	2	8	52	-58.0	1	3	9	41	-47.0	5	3	12	524	-554.0	11	3	-13	251	247.4
4	2	-3	169	-172.2	8	2	1	207	213.7	12	2	9	299	307.8	1	3	10	301	-311.8	5	3	13	162	167.0	11	3	-12	218	213.1
4	2	1	581	-602.1	8	2	2	404	384.1	12	2	10	235	212.2	1	3	11	78	76.5	5	3	14	129	-69.9	11	3	-11	348	-360.7
4	2	2	217	212.1	8	2	3	386	391.9	14	2	-12	20	31.4	1	3	12	525	536.2	5	3	15	109	98.1	11	3	-10	257	-258.4
4	2	3	303	-325.5	8	2	4	213	-241.3	14	2	-11	435	404.9	1	3	13	600	-600.0	7	3	-16	209	-191.9	11	3	-9	62	-25.0
4	2	4	811	-824.0	8	2	5	20	-66.3	14	2	-10	183	-164.0	1	3	14	166	156.4	7	3	-15	76	-54.4	11	3	-8	329	318.4
4	2	5	382	365.0	8	2	6	20	45.5	14	2	-9	84	-115.6	1	3	15	571	569.1	7	3	-14	100	-152.9	11	3	-7	341	330.8
4	2	6	566	-554.6	8	2	7	20	-27.0	14	2	-8	471	451.4	1	3	16	409	-418.7	7	3	-13	207	-176.3	11	3	-6	543	-537.5
4	2	7	20	-11.6	8	2	8	93	-75.4	14	2	-7	220	-247.4	3	3	-16	65	-56.3	7	3	-12	375	407.9	11	3	-5	523	-478.5
4	2	8	201	196.4	8	2	9	119	-150.9	14	2	-6	503	-493.0	3	3	-15	112	67.4	7	3	-11	195	-201.4	11	3	-4	271	257.4
4	2	9	274	-264.9	8	2	10	60	74.5	14	2	-5	51	55.3	3	3	-14	20	11.7	7	3	-10	93	45.9	11	3	-3	294	-296.9
4	2	10	79	70.0	8	2	11	127	40.4	14	2	-4	229	-250.6	3	3	-13	20	5.2	7	3	-9	352	340.3	11	3	-2	37	-32.6
4	2	11	20	46.5	8	2	12	20	-3.5	14	2	-3	853	835.3	3	3	-12	44	-37.2	7	3	-8	528	-491.0	11	3	-1	462	420.3
4	2	12	153	-126.1	8	2	13	20	29.5	14	2	-2	581	581.3	3	3	-11	65	66.9	7	3	-7	533	-539.3	11	3	0	201	-199.7
4	2	13	84	81.8	10	2	-15	108	51.3	14	2	-1	654	-640.8	3	3	-10	49	-19.0	7	3	-6	421	-417.6	11	3	1	375	329.1
4	2	14	144	154.0	10	2	-14	202	-220.4	14	2	0	155	-157.5	3	3	-9	44	-16.7	7	3	-5	165	-178.8	11	3	2	551	539.7
4	2	15	37	16.2	10	2	-13	152	159.7	14	2	1	469	-465.5	3	3	-8	37	40.4	7	3	-4	1402	1362.0	11	3	3	301	-283.6
6	2	-16	71	50.3	10	2	-12	133	204.5	14	2	2	20	-38.5	3	3	-7	95	-89.1	7	3	-3	57	-78.3	11	3	4	345	-341.6
6	2	-15	59	48.4	10	2	-11	208	-212.1	14	2	3	505	508.4	3	3	-6	75	62.6	7	3	-2	525	-487.0	11	3	5	154	80.1
6	2	-14	340	333.8	10	2	-10	194	-189.1	14	2	4	152	-150.9	3	3	-5	107	-117.3	7	3	-1	680	-652.1	11	3	6	193	181.9
6	2	-13	344	-341.7	10	2	-9	48	23.2	14	2	5	20	-49.1	3	3	-4	33	61.7	7	3	0	722	-691.2	11	3	7	154	182.9
6	2	-12	39	10.3	10	2	-8	127	123.0	14	2	6	369	404.6	3	3	-3	88	79.4	7	3	1	170	-180.6	11	3	8	205	-218.6
6	2	-11	511	539.0	10	2	-7	235	241.4	14	2	7	174	-131.6	3	3	2	119	117.2	7	3	2	1292	1239.3	11	3	9	265	-277.4
6	2	-10	373	-361.2	10	2	-6	45	-30.3	14	2	8	232	-230.6	3	3	3	102	-115.1	7	3	3	229	-226.2	11	3	10	40	-57.8
6	2	-9	20	-4.2	10	2	-5	808	-782.7	16	2	-10	20	9.1	3	3	4	20	30.3	7	3	4	218	-239.4	11	3	11	120	-102.8
6	2	-8	84	80.1	10	2	-4	222	177.2	16	2	-9	20	78.2	3	3	5	89	-84.7	7	3	5	405	394.5	13	3	-13	149	-126.8
6	2	-7	316	323.5	10	2	-3	353	335.1	16	2	-8	112	65.7	3	3	6	74	-75.8	7	3	6	489	-454.7	13	3	-12	602	-596.0
6	2	-6	1167	-1090.1	10	2	-2	99	-82.2	16	2	-7	373	-390.6	3	3	7	20	56.6	7	3	7	351	329.9	13	3	-11	664	-665.3
6	2	-5	55	-13.1	10	2	-1	54	87.4	16	2	-6	230	232.5	3	3	8	44	-24.3	7	3	8	72	-9.2	13	3	-10	55	86.3
6	2	-4	1102	1093.9	10	2	0	493	-452.8	16	2	-5	336	348.7	3	3	9	161	183.1	7	3	9	159	-143.5	13	3	-9	164	-161.4
6	2	-3	1446	-1412.0	10	2	1	181	173.4	16	2	-4	66	-34.3	3	3	10	71	-40.4	7	3	10	363	390.5	13	3	-8	319	-320.6
6	2	-2	347	319.7	10	2	2	786	738.6	16	2	-3	259	-266.4	3	3	11	125	-53.5	7	3	11	69	-57.2	13	3	-7	720	734.1
6	2	-1	36	-44.7	10	2	3	226	-227.2	16	2	-2	255	-235.7	3	3	12	43	89.9	7	3	12	152	-118.2	13	3	-6	794	821.5
6	2	0	786	775.0	10	2	4	149	-158.1	16	2	-1	143	108.6	3	3	13	123	-87.8	7	3	13	138	-110.4	13	3	-5	429	433.1
6	2	1	871	-861.6	10	2	5	66	-87.9	16	2	0	397	391.9	3	3	14	30	25.3	7	3	14	213	-204.6	13	3	-4	20	-14.9
6	2	2	405	-380.8	10	2	6	37	39.7	16	2	1	69	-39.4	3	3	15	38	-32.4	9	3	-15	238	222.9	13	3	-3	494	-527.6
6	2	3	1354	1331.2	10	2	7	221	237.1	16	2	2	316	-348.9	3	3	-16	181	-186.3	9	3	-14	294	286.5	13	3	-2	47	-14.3
6	2	4	1042	-1011.0	10	2	8	75	50.8	16	2	3	178	192.9	3	3	-15	164	175.4	9	3	-13	291	-287.6	13	3	-1	546	558.4
6	2	5	292	-262.7	10	2	9	338	-361.6	16	2	4	46	-9.4	3	3	-14	512	-526.4	9	3	-12	162	135.6	13	3	0	156	95.4
6	2	6	49	4.4	10	2	10	36	-45.9	16	2	5	20	27.5	3	3	-13	341	336.2	9	3	-11	159	145.0	13	3	1	282	-269.9
6	2	7	76	97.9	10	2	11	148	179.4	18	2	-5	326	297.4	3	3	-12	148	165.3	9	3	-10	53	-61.0	13	3	2	748	-757.1
6	2	8	367	-386.7	10	2	12	98	-62.3	18	2	-4	71	179.0	3	3	-11	453	-461.7	9	3	-9	45	83.5	13	3	3	763	-746.2
6	2	9	92	-44.6	12	2	-14	166	-107.2	18	2	-3	572	-568.3	3	3	-10	677	671.7	9	3	-8	108	148.8	13	3	4	202	194.5
6	2	10	547	567.9	12	2	-13	345	-333.1	18	2	-2	281	-286.9	3	3	-9	124	-116.2	9	3	-7	48	12.9	13	3	5	100	-30.9
6	2	11	386	-386.0	12	2	-12	348	-367.9	18	2	-1	231	228.5	3	3	-8	593	-570.7	9	3	-6	584	-566.5	13	3	6	149	-132.5
6	2	12	54	18.7	12	2	-11	285	267.9	18	2	0	110	112.2	3	3	-7	400	-399.1	9	3	-5	149	136.0	13	3	7	588	591.5
6	2	13	96	129.3	12	2	-10	61	41.1	1	3	-16	469	472.6	3	3	-6	1341	1323.4	9	3	-4	650	-640.3	13	3	8	506	509.1
6	2	14	37	71.5	12	2	-9	217	-233.1	1	3	-15	649	-636.0	3	3	-5	1048	-1079.7	9	3	-3	551	-535.4	13	3	9	188	181.0
8	2	-16	69	15.8	12	2	-8	268	281.1	1	3	-14	20	-21.0	3	3	-4	167	172.6	9	3	-2	455	472.7	15	3	-11	125	179.4
8	2	-15	20	53.1	12	2	-7	443	-433.8	1	3	-13	525	503.6	3	3	-3	1619	1616.3	9	3	-1	669	668.1	15	3	-10	233	-244.3
8	2	-14	106	-43.5	12	2	-6	137	-162.1	1	3	-12	536	-521.7	3	3	-2	1715	-1752.1	9	3	0	939	946.7	15	3	-9	35	76.4
8	2	-13	76	8.1	12	2	-5	505	509.4	1	3	-11	80	22.4	3	3	-1	960	976.6	9	3	1	375	-367.1	15	3	-8	55	83.2
8	2	-12	202	214.2	12	2	-4	347	319.9	1	3	-10	236	208.7	3	3	0	1339	-1343.6	9	3	2	20	-6.9	15	3	-7	43	-18.1
8	2	-11	101	61.5	12	2	-3	512	523.0	1	3	-9	20	30.5	3	3	1	1039	1042.4	9	3	3	20	16.6	15	3	-6	268	229.9
8	2	-10	20	-35.8	12	2	-2	304	293.5	1	3	-8	679	-657.0	3	3	2	785	811.4	9	3	4	503	-493.7	15	3	-5	197	103.5

15	3	-4	69	16.2	2	4	14	20	-90	0	6	4	14	115	119	5	12	4	-11	534	556	1	5	-8	243	241.8	5	5	-8	38	-19.3
15	3	-3	830	-833	3	2	4	15	20	78	1	8	4	-15	61	-100	8	12	4	-10	68	-64	5	1	5	-7	773	727.4	5	5	-7	20	-12.8
15	3	-2	20	40	7	4	4	-16	30	-10	8	8	4	-14	366	373	4	12	4	-9	64	-81	0	1	5	-6	1498	1492	3	5	5	-6	83	85.8
15	3	-1	570	557	2	4	4	-15	279	-327	3	8	4	-13	100	86	4	12	4	-8	315	-306	5	1	5	-5	255	235	3	5	5	-5	120	-89	3
15	3	0	38	129	6	4	4	-14	148	103	2	8	4	-12	416	-414	5	12	4	-7	313	-332	3	1	5	-4	1119	-1111	3	5	5	-4	98	77	4
15	3	1	54	20	5	4	4	-13	478	464	2	8	4	-11	325	-335	7	12	4	-6	615	612	3	1	5	-3	431	-440	2	5	5	-3	59	23	5
15	3	2	232	-219	1	4	4	-12	548	-591	3	8	4	-10	192	157	3	12	4	-5	396	383	6	1	5	-2	673	-693	8	5	5	-2	42	44	2
15	3	3	61	96	6	4	4	-11	362	347	1	8	4	-9	54	59	8	12	4	-4	172	-156	1	1	5	-1	295	306	5	5	5	-1	69	84	6
15	3	4	258	-248	6	4	4	-10	255	252	1	8	4	-8	20	30	2	12	4	-3	205	-193	8	1	5	0	210	195	9	5	5	0	168	-178	0
15	3	5	78	44	6	4	4	-9	930	-928	8	8	4	-7	183	174	7	12	4	-2	81	25	9	1	5	1	806	831	0	5	5	1	20	9	1
15	3	6	129	29	3	4	4	-8	288	-217	6	8	4	-6	288	-297	5	12	4	-1	77	107	3	1	5	2	182	167	4	5	5	2	75	-74	7
17	3	-8	80	151	7	4	4	-7	238	-249	3	8	4	-5	642	-605	2	12	4	0	240	-251	6	1	5	3	161	124	2	5	5	3	20	23	1
17	3	-7	54	-53	9	4	4	-6	1619	1643	0	8	4	-4	588	-574	1	12	4	1	577	-568	2	1	5	4	1038	-1008	4	5	5	4	62	43	7
17	3	-6	238	233	6	4	4	-5	93	-93	1	8	4	-3	1362	1300	2	12	4	2	20	-28	4	1	5	5	1541	-1529	2	5	5	5	79	-68	9
17	3	-5	61	-105	8	4	4	-4	1582	-1604	9	8	4	-2	511	489	2	12	4	3	656	666	9	1	5	6	302	315	7	5	5	6	81	79	4
17	3	-4	532	-522	6	4	4	-3	2367	2546	7	8	4	-1	323	-332	1	12	4	4	143	112	2	1	5	7	697	672	6	5	5	7	90	-95	6
17	3	-3	303	-295	1	4	4	-2	1163	-1198	3	8	4	0	1535	1511	4	12	4	5	73	-27	6	1	5	8	1170	1134	9	5	5	8	58	-17	0
17	3	-2	371	-354	3	4	4	-1	1856	-1891	1	8	4	1	86	-83	1	12	4	6	224	-219	5	1	5	9	320	302	3	5	5	9	77	89	5
17	3	-1	90	-61	1	4	4	0	933	936	9	8	4	2	789	-746	7	12	4	7	281	-274	9	1	5	10	585	-560	5	5	5	10	36	-53	6
17	3	0	403	381	6	4	4	1	1946	2072	3	8	4	3	368	-377	7	12	4	8	375	380	3	1	5	11	249	-235	3	5	5	11	89	20	9
17	3	1	90	81	1	4	4	2	2210	-2326	0	8	4	4	86	-43	5	12	4	9	152	133	8	1	5	12	104	-115	3	5	5	12	20	35	9
17	3	2	134	126	0	4	4	3	888	912	2	8	4	5	147	157	2	12	4	10	165	-53	1	1	5	13	20	-28	2	5	5	13	20	-46	2
17	3	3	298	263	4	4	4	4	816	831	5	8	4	6	121	-102	5	14	4	-12	111	-13	8	1	5	14	68	80	7	5	5	14	20	-19	0
0	4	3	2101	2258	7	4	4	5	1744	-1751	4	8	4	7	213	170	2	14	4	-11	20	-23	4	1	5	15	37	47	6	7	5	-15	66	-11	0
0	4	4	33	-33	0	4	4	6	52	44	2	8	4	8	112	-124	7	14	4	-10	87	-112	5	3	5	-16	128	155	9	7	5	-14	20	-16	4
0	4	5	1673	1642	3	4	4	7	124	-124	5	8	4	9	383	-410	3	14	4	-9	88	102	9	3	5	-15	64	-101	5	7	5	-13	210	182	0
0	4	6	920	-916	1	4	4	8	991	965	5	8	4	10	123	-124	8	14	4	-8	339	301	2	3	5	-14	280	244	2	7	5	-12	635	-626	0
0	4	7	134	-99	4	4	4	9	42	29	7	8	4	11	330	358	7	14	4	-7	116	-22	3	3	5	-13	577	-574	8	7	5	-11	620	624	9
0	4	8	501	-512	0	4	4	10	378	-417	7	8	4	12	146	141	1	14	4	-6	200	-183	6	3	5	-12	366	386	9	7	5	-10	20	56	9
0	4	9	1029	-1015	9	4	4	11	589	650	1	8	4	13	124	-41	4	14	4	-5	349	-323	6	3	5	-11	77	126	1	7	5	-9	155	-142	6
0	4	10	42	43	5	4	4	12	332	-323	4	10	4	-15	20	27	1	14	4	-4	396	-379	0	3	5	-10	430	-429	6	7	5	-8	347	-350	0
0	4	11	574	-590	2	4	4	13	225	-248	1	10	4	-14	231	-235	5	14	4	-3	369	-364	0	3	5	-9	548	548	2	7	5	-7	48	-42	5
0	4	12	402	390	8	4	4	14	225	241	9	10	4	-13	501	-511	6	14	4	-2	192	223	2	3	5	-8	168	184	3	7	5	-6	866	860	3
0	4	13	348	329	1	4	4	15	202	180	1	10	4	-12	297	-323	1	14	4	-1	450	422	5	3	5	-7	501	-484	3	7	5	-5	1525	-1523	7
0	4	14	51	25	0	6	4	-16	363	344	9	10	4	-11	64	47	1	14	4	0	313	320	4	3	5	-6	917	-904	4	7	5	-4	551	556	4
0	4	15	20	14	2	6	4	-15	237	224	6	10	4	-10	372	387	3	14	4	1	227	209	9	3	5	-5	1537	1576	6	7	5	-3	296	311	0
0	4	16	117	75	2	6	4	-14	161	218	0	10	4	-9	135	78	5	14	4	2	44	50	6	3	5	-4	1277	-1318	0	7	5	-2	183	202	3
2	4	-16	153	-104	6	6	4	-13	273	-266	5	10	4	-8	185	223	1	14	4	3	275	-219	5	3	5	-3	20	14	7	7	5	-1	356	359	0
2	4	-15	153	106	0	6	4	-12	344	-333	6	10	4	-7	633	643	3	14	4	4	234	-233	4	3	5	-2	1530	1536	0	7	5	0	285	-270	6
2	4	-14	210	-128	4	6	4	-11	20	-38	4	10	4	-6	454	459	0	14	4	5	193	143	2	3	5	-1	1200	-1240	5	7	5	1	279	253	7
2	4	-13	207	-238	2	6	4	-10	97	60	7	10	4	-5	389	375	5	14	4	6	20	63	6	3	5	0	1150	1176	9	7	5	2	1454	-1467	5
2	4	-12	257	209	3	6	4	-9	327	315	9	10	4	-4	597	-588	3	14	4	7	20	-26	1	3	5	1	1881	-1990	1	7	5	3	976	982	4
2	4	-11	210	-241	2	6	4	-8	131	112	2	10	4	-3	464	-454	3	16	4	-9	115	-125	1	3	5	2	940	952	8	7	5	4	54	71	2
2	4	-10	20	11	1	6	4	-7	90	78	5	10	4	-2	56	-60	3	16	4	-8	134	-131	5	3	5	3	663	664	9	7	5	5	531	-523	1
2	4	-9	39	100	5	6	4	-6	389	-426	5	10	4	-1	80	-49	5	16	4	-7	20	6	6	3	5	4	1268	-1316	0	7	5	6	257	274	9
2	4	-8	612	-564	7	6	4	-5	784	-810	8	10	4	0	337	-299	7	16	4	-6	269	270	3	3	5	5	1228	1207	3	7	5	7	120	83	9
2	4	-7	126	114	7	6	4	-4	467	-450	5	10	4	1	919	-921	1	16	4	-5	204	-183	6	3	5	6	119	118	2	7	5	8	511	521	9
2	4	-6	20	29	5	6	4	-3	894	881	6	10	4	2	260	-248	0	16	4	-4	269	-253	8	3	5	7	382	-384	5	7	5	9	716	-732	9
2	4	-5	294	-310	7	6	4	-2	1792	1752	6	10	4	3	73	69	6	16	4	-3	281	284	2	3	5	8	378	-379	2	7	5	10	244	231	9
2	4	-4	901	915	2	6	4	-1	1247	1219	3	10	4	4	414	387	4	16	4	-2	271	-270	1	3	5	9	466	482	6	7	5	11	172	162	9
2	4	-3	167	178	7	6	4	0	779	759	9	10	4	5	323	331	7	16	4	-1	126	126	0	3	5	10	392	-400	7	7	5	12	147	-156	3
2	4	-2	577	589	9	6	4	1	811	-806	5	10	4	6	80	102	3	16	4	0	345	327	6	3	5	11	20	-13	8	7	5	13	151	167	1
2	4	2	20	4	9	6	4	2	1162	-1174	3	10	4	7	457	474	3	16	4	1	202	-196	3	3	5	12	432	441	7	9	5	-15	184	153	8
2	4	3	819	-849	7	6	4	3	686	-686	9	10	4	8	281	322	0	16	4	2	130	-107	5	3	5	13	369	-329	0	9	5	-14	182	-195	0
2	4	4	216	-213	0	6	4	4	182	197	3	10	4	9	20	-4	5	16	4	3	57	70	6	3	5	14	191	190	8	9	5	-13	165	-192	8
2	4	5	474	467	1	6	4	5	251	251	4	10	4	10	318	-314	2	16	4	4	112	155	6	3	5	15	219	-239	6	9	5	-12	69	69	2
2	4	6	256	-256	4	6	4	6	265	269	1	10	4	11	269	-249	2	1	5	-16	20	-31	5	5	5	-16	54	-42	2	9	5	-11	50	40	2
2	4	7	435	429	7	6	4	7	70	83	3	12	4	-13	215	-250	1	1	5	-15	123	-47	8	5	5	-15	20	10	4	9	5	-10	259	276	1
2	4	8	103	91	2	6	4	8	147	-143	1	12	4	-12	20	2	9	1	5	-14	65	133	4	5	5	-14	49	-14	7	9	5	-9	663	-674	2
2	4	9	204	-212	0	6	4	9	176	-166	5							1	5	-13	107	92	0	5	5	-13	52	69	0	9	5	-8	423	-404	8
2	4	10	314	292	7	6	4	10	316	-322	1							1	5	-12	50	81	9	5	5	-12	20	-16	4	9	5	-7	203	212	5
2	4	11	211	-202	4	6	4	11	198	204	4							1	5	-11	106	98	6	5	5	-11	62	-15	7	9	5	-6	41	50	3
2	4	12	20	74	8	6	4	12	295	301	8							1	5	-10	648	-614	2	5	5	-10	80	-29	7	9	5	-5	53	-4	3
2	4	13	279	240	3	6	4	13	210	193	0							1	5	-9	928	-882	9	5	5	-9	57	61.6		9	5	-4	428	-411	5

9	5	-3	60	-34.9	15	5	-8	223	239.3	2	6	9	591	598.3	6	6	12	282	278.8	12	6	-5	84	59.5	1	7	3	1140	1130.2
9	5	-2	530	501.5	15	5	-7	210	-257.3	2	6	10	294	-294.8	6	6	13	121	74.4	12	6	-4	559	557.6	1	7	4	755	-724.9
9	5	-1	374	342.4	15	5	-6	670	-649.8	2	6	11	176	-186.2	8	6	-15	146	-110.5	12	6	-3	583	582.7	1	7	5	20	-61.6
9	5	0	269	-259.8	15	5	-5	233	-229.8	2	6	12	383	341.9	8	6	-14	159	99.1	12	6	-2	201	-230.4	1	7	6	20	17.6
9	5	1	316	-309.6	15	5	-4	73	-2.9	2	6	13	198	-147.8	8	6	-13	553	-533.4	12	6	-1	479	473.5	1	7	7	554	-503.1
9	5	2	40	99.6	15	5	-3	124	-96.7	2	6	14	125	-71.1	8	6	-12	79	5.1	12	6	0	560	587.2	1	7	8	445	418.8
9	5	3	199	215.2	15	5	-2	225	237.0	2	6	15	36	-91.8	8	6	-11	381	393.2	12	6	1	20	-5.7	1	7	9	371	-348.9
9	5	4	498	496.1	15	5	-1	168	167.4	6	-15	49	14.4	8	6	-10	478	471.0	12	6	2	411	-412.9	1	7	10	117	150.1
9	5	5	730	-715.6	15	5	0	382	376.9	4	6	-14	256	-233.0	8	6	-9	1412	1407.0	12	6	3	573	-588.2	1	7	11	303	337.6
9	5	6	464	-436.7	15	5	1	581	567.9	4	6	-13	345	-338.1	8	6	-8	203	214.5	12	6	4	160	-139.5	1	7	12	318	-316.1
9	5	7	356	364.9	15	5	2	65	-69.0	4	6	-12	166	-171.1	8	6	-7	773	-762.7	12	6	5	20	-70.6	1	7	13	20	-19.4
9	5	8	87	56.2	15	5	3	337	-341.3	4	6	-11	234	206.3	8	6	-6	299	-278.3	12	6	6	59	-25.2	1	7	14	20	43.5
9	5	9	20	4.6	15	5	4	213	-155.8	4	6	-10	276	259.1	8	6	-5	1037	-1046.1	12	6	7	243	-253.0	1	7	15	109	-63.6
9	5	10	212	-214.6	15	5	5	51	49.1	4	6	-9	95	93.9	8	6	-4	399	-414.2	12	6	8	277	-234.6	3	7	-15	119	-108.6
9	5	11	102	-81.4	15	5	6	214	144.3	4	6	-8	42	-70.0	8	6	-3	407	418.2	12	6	9	178	136.9	3	7	-14	75	-30.8
9	5	12	212	228.1	17	5	-7	68	103.7	4	6	-7	350	-348.0	8	6	-2	837	-803.6	14	6	-11	121	-147.1	3	7	-13	255	-227.0
11	5	-14	111	122.1	17	5	-6	178	-178.2	4	6	-6	252	-256.4	8	6	-1	20	3.9	14	6	-10	120	-162.5	3	7	-12	105	113.3
11	5	-13	529	-525.6	17	5	-5	181	129.1	4	6	-5	117	-154.9	8	6	0	407	387.6	14	6	-9	397	417.4	3	7	-11	214	231.3
11	5	-12	655	-627.7	17	5	-4	199	195.4	4	6	-4	748	743.3	8	6	1	699	-701.1	14	6	-8	233	-239.7	3	7	-10	292	-292.5
11	5	-11	453	-412.3	17	5	-3	33	-13.8	4	6	-3	1521	1499.5	8	6	2	258	240.4	14	6	-7	152	-131.5	3	7	-9	299	293.5
11	5	-10	359	384.1	17	5	-2	20	52.6	4	6	-2	613	611.7	8	6	3	727	706.7	14	6	-6	102	117.9	3	7	-8	20	8.3
11	5	-9	791	804.6	17	5	-1	288	-321.9	4	6	-1	486	-493.6	8	6	4	449	453.0	14	6	-5	32	-77.4	3	7	-7	265	-224.8
11	5	-8	1000	997.4	17	5	0	48	61.2	4	6	0	1119	-1117.7	8	6	5	1299	1297.7	14	6	-4	430	433.4	3	7	-6	582	588.0
11	5	-7	252	256.0	17	5	1	36	61.7	4	6	1	1702	-1672.8	8	6	6	202	194.6	14	6	-3	20	60.3	3	7	-5	680	-662.0
11	5	-6	231	-234.4	0	6	0	420	412.7	4	6	2	609	-616.1	8	6	7	922	-944.2	14	6	-2	572	-579.7	3	7	-4	506	525.6
11	5	-5	789	-799.9	0	6	1	33	18.5	4	6	3	504	511.4	8	6	8	290	-285.1	14	6	-1	43	40.9	3	7	-3	1115	1071.1
11	5	-4	599	-597.6	0	6	2	624	-616.9	4	6	4	427	447.2	8	6	9	641	-640.8	14	6	0	296	279.4	3	7	-2	454	-444.2
11	5	-3	686	665.2	0	6	3	33	-3.2	4	6	5	271	282.8	8	6	10	100	-131.2	14	6	1	33	-34.1	3	7	-1	599	-578.0
11	5	-2	422	-386.7	0	6	4	567	580.4	4	6	6	20	3.3	8	6	11	310	308.4	14	6	2	195	172.1	3	7	0	649	-629.0
11	5	-1	174	180.2	0	6	5	30	-50.8	4	6	7	152	-141.8	8	6	12	167	-189.7	14	6	3	223	-225.2	3	7	1	896	-877.2
11	5	0	483	485.5	0	6	6	138	140.4	4	6	8	290	-289.6	10	6	-14	127	68.2	14	6	4	162	-163.8	3	7	2	467	430.6
11	5	1	905	-887.9	0	6	7	20	4.7	4	6	9	69	-99.7	10	6	-13	230	-242.9	14	6	5	384	394.5	3	7	3	1185	1084.5
11	5	2	533	-563.2	0	6	8	251	-219.0	4	6	10	199	194.0	10	6	-12	20	-37.1	14	6	6	201	-193.4	3	7	4	607	-610.7
11	5	3	386	-400.2	0	6	9	20	-44.0	4	6	11	248	235.0	10	6	-11	313	347.4	14	6	7	83	-73.5	3	7	5	282	273.6
11	5	4	384	385.0	0	6	10	139	156.7	4	6	12	187	154.5	10	6	-10	20	60.0	16	6	-8	277	290.8	3	7	6	20	30.4
11	5	5	880	902.1	0	6	11	20	9.5	4	6	13	134	-154.8	10	6	-9	153	109.0	16	6	-7	234	208.6	3	7	7	268	-256.0
11	5	6	746	731.2	0	6	12	20	-20.5	4	6	14	176	-205.2	10	6	-8	43	61.0	16	6	-6	152	-101.2	3	7	8	381	366.2
11	5	7	251	233.6	0	6	13	41	43.3	6	-15	49	-45.1	10	6	-7	72	81.7	16	6	-5	117	-125.5	3	7	9	232	-230.9
11	5	8	380	-354.5	0	6	14	122	-66.4	6	-14	323	-302.1	10	6	-6	163	-161.4	16	6	-4	20	71.0	3	7	10	174	169.0
11	5	9	545	-522.1	0	6	15	20	13.2	6	-13	687	-710.2	10	6	-5	677	-654.7	16	6	-3	42	13.1	3	7	11	215	256.6
11	5	10	340	-334.6	2	6	-15	20	-42.8	6	-12	453	462.2	10	6	-4	20	-24.1	16	6	-2	86	-100.0	3	7	12	172	-168.6
13	5	-12	336	-349.6	2	6	-14	147	-111.3	6	6	-11	223	223.3	10	6	-3	392	388.8	16	6	-1	20	12.3	3	7	13	72	-55.6
13	5	-11	20	-22.0	2	6	-13	186	-179.2	6	6	-10	923	-934.8	10	6	-2	46	-33.7	16	6	0	32	53.8	3	7	14	76	-141.5
13	5	-10	257	291.9	2	6	-12	403	408.9	6	6	-9	919	926.9	10	6	-1	169	169.1	16	6	1	197	-219.6	5	7	-15	237	233.5
13	5	-9	45	-66.8	2	6	-11	439	-413.0	6	6	-8	188	181.2	10	6	0	20	12.6	16	6	2	227	-212.6	5	7	-14	103	-25.2
13	5	-8	310	326.7	2	6	-10	186	-207.8	6	6	-7	1250	-1246.1	10	6	1	665	-674.7	16	6	3	94	83.3	5	7	-13	106	156.2
13	5	-7	377	384.4	2	6	-9	414	429.7	6	6	-6	1347	1377.4	10	6	2	82	-112.5	1	7	-15	57	-36.9	5	7	-12	234	215.0
13	5	-6	262	-268.8	2	6	-8	59	-49.7	6	6	-5	403	-405.4	10	6	3	356	349.9	1	7	-14	127	48.9	5	7	-11	736	-750.1
13	5	-5	491	-479.5	2	6	-7	138	-132.8	6	6	-4	861	-862.0	10	6	4	255	223.8	1	7	-13	248	-213.6	5	7	-10	498	481.1
13	5	-4	416	-419.9	2	6	-6	113	-157.9	6	6	-3	2091	2042.4	10	6	5	291	259.4	1	7	-12	50	-74.0	5	7	-9	103	-79.4
13	5	-3	20	-28.6	2	6	-5	1255	1257.4	6	6	-2	1327	1256.7	10	6	6	20	28.8	1	7	-11	494	496.2	5	7	-8	209	220.1
13	5	-2	498	520.3	2	6	-4	921	-898.6	6	6	-1	20	14.0	10	6	7	157	152.3	1	7	-10	359	-329.2	5	7	-7	496	-484.8
13	5	-1	521	514.9	2	6	-3	124	-120.6	6	6	0	1263	-1208.5	10	6	8	109	-103.6	1	7	-9	59	74.9	5	7	-6	123	-119.4
13	5	0	197	181.3	2	6	-2	1126	1118.1	6	6	1	2149	-2114.5	10	6	9	378	-392.6	1	7	-8	20	17.8	5	7	-5	1177	1170.7
13	5	1	269	-266.4	2	6	-1	514	-494.6	6	6	2	691	690.2	10	6	10	79	41.3	1	7	-7	573	-555.3	5	7	-4	1477	-1505.7
13	5	2	617	-602.1	2	6	0	39	-40.5	6	6	3	577	560.6	10	6	11	76	84.5	1	7	-6	403	375.0	5	7	-3	178	171.8
13	5	3	243	-253.7	2	6	1	763	-747.3	6	6	4	1411	-1429.1	12	6	-13	146	122.4	1	7	-5	701	-683.1	5	7	-2	220	-212.1
13	5	4	221	230.0	2	6	2	1479	1460.6	6	6	5	1157	1176.7	12	6	-12	284	-272.1	1	7	-4	479	484.8	5	7	-1	368	359.9
13	5	5	60	-37.1	2	6	3	714	-716.3	6	6	6	20	-39.4	12	6	-11	334	-337.9	1	7	-3	1085	1050.1	5	7	0	333	337.0
13	5	6	180	198.5	2	6	4	459	-435.1	6	6	7	911	-927.8	12	6	-10	20	-3.4	1	7	-2	519	-517.6	5	7	1	312	308.2
13	5	7	303	346.0	2	6	5	1019	997.7	6	6	8	913	913.9	12	6	-9	93	-66.5	1	7	-1	195	-179.3	5	7	2	693	686.5
13	5	8	57	-56.4	2	6	6	90	-108.3	6	6	9	184	-187.5	12	6	-8	153	-153.3	1	7	0	106	95.2	5	7	3	1544	-1564.6
15	5	-10	62	-50.4	2	6	7	44	-63.5	6	6	10	399	-440.8	12	6	-7	604	-614.7	1	7	1	469	-461.5	5	7	4	864	884.3
15	5	-9	226	229.6	2	6	8	20	-42.2	6	6	11	653	679.5	12	6	-6	440	-461.6	1	7	2	320	337.4	5	7	5	96	79.9

5	?	6	349	-324.9	11	?	-11	127	-114.0	0	8	9	410	412.5	4	8	13	90	45.5	10	8	-3	260	303.1	1	9	-9	47	30.1
5	?	7	137	-91.7	11	?	-10	493	516.7	0	8	10	325	308.2	6	8	-14	46	39.3	10	8	-2	82	-79.8	1	9	-8	66	-83.9
5	?	8	20	-24.3	11	?	-9	559	553.6	0	8	11	366	-351.3	6	8	-13	163	-136.7	10	8	-1	56	68.4	1	9	-7	39	-35.7
5	?	9	546	571.3	11	?	-8	357	-393.4	0	8	12	114	-70.9	6	8	-12	604	564.8	10	8	0	523	-531.9	1	9	-6	266	241.8
5	?	10	653	-650.5	11	?	-7	635	-645.4	0	8	13	216	-176.6	6	8	-11	518	480.5	10	8	1	354	-339.7	1	9	-5	233	225.7
5	?	11	69	80.4	11	?	-6	160	-134.7	0	8	14	142	-154.6	6	8	-10	331	323.1	10	8	2	153	155.6	1	9	-4	247	-253.6
5	?	12	69	-14.0	11	?	-5	20	-31.0	2	8	-15	118	-78.7	6	8	-9	451	474.4	10	8	3	908	-903.7	1	9	-3	331	-358.5
5	?	13	49	-50.0	11	?	-4	419	407.9	2	8	-14	90	-58.6	6	8	-8	1258	-1269.4	10	8	4	580	-586.6	1	9	-2	549	-523.0
7	?	-15	30	-84.9	11	?	-3	280	279.4	2	8	-13	156	-118.0	6	8	-7	1027	-1040.8	10	8	5	287	291.7	1	9	-1	20	21.5
7	?	-14	71	7.0	11	?	-2	266	-277.1	2	8	-12	162	-127.7	6	8	-6	174	-185.6	10	8	6	20	-28.1	1	9	0	85	-100.0
7	?	-13	51	35.4	11	?	-1	402	388.4	2	8	-11	77	-96.7	6	8	-5	620	-615.9	10	8	7	878	854.2	1	9	1	102	-105.6
7	?	-12	20	-38.7	11	?	0	60	-47.7	2	8	-10	143	169.3	6	8	-4	728	712.4	10	8	8	496	499.5	1	9	2	458	429.4
7	?	-11	135	58.3	11	?	1	420	-410.8	2	8	-9	99	111.7	6	8	-3	378	377.8	10	8	9	210	-200.8	1	9	3	349	343.9
7	?	-10	35	-52.8	11	?	2	328	-354.6	2	8	-8	49	20.1	6	8	-2	461	-453.6	10	8	10	224	258.2	1	9	4	391	402.0
7	?	-9	58	43.4	11	?	3	284	-292.9	2	8	-7	20	-28.8	6	8	-1	834	829.0	12	8	-12	150	129.4	1	9	5	209	-194.4
7	?	-8	28	-40.1	11	?	4	430	439.3	2	8	-6	193	202.6	6	8	0	266	236.6	12	8	-11	289	-287.0	1	9	6	245	-243.1
7	?	-7	43	34.7	11	?	5	777	809.0	2	8	-5	210	214.9	6	8	1	315	-309.7	12	8	-10	191	219.4	1	9	7	20	38.9
7	?	-6	20	25.2	11	?	6	53	-13.7	2	8	-4	528	-532.5	6	8	2	1124	1115.2	12	8	-9	318	275.8	1	9	8	117	113.0
7	?	-5	84	-37.6	11	?	7	416	-429.7	2	8	-3	115	-103.1	6	8	3	372	373.5	12	8	-8	449	-457.5	1	9	9	32	41.3
7	?	-4	62	67.4	11	?	8	154	-92.5	2	8	-2	321	-295.2	6	8	4	126	118.7	12	8	-7	32	113.8	1	9	10	33	17.9
7	?	-3	83	-110.6	11	?	9	100	-52.4	2	8	-1	206	-222.9	6	8	5	155	138.5	12	8	-6	262	280.3	1	9	11	97	-215.0
7	?	-2	20	17.8	13	?	-11	74	23.6	2	8	0	178	-183.5	6	8	6	1322	-1340.8	12	8	-5	37	-32.7	1	9	12	228	-215.9
7	?	-1	36	23.5	13	?	-10	135	-111.5	2	8	1	231	-222.0	6	8	7	692	-715.3	12	8	-4	282	-293.2	1	9	13	130	55.4
7	?	0	104	67.2	13	?	-9	246	-211.9	2	8	2	45	-43.4	6	8	8	106	-91.5	12	8	-3	160	135.5	1	9	14	97	-7.4
7	?	1	46	36.7	13	?	-8	68	48.2	2	8	3	265	-254.1	6	8	9	20	-64.8	12	8	-2	125	146.2	3	9	-14	201	224.8
7	?	2	57	-38.9	13	?	-7	50	-120.4	2	8	4	457	451.6	6	8	10	525	521.8	12	8	-1	313	-310.6	3	9	-13	277	-255.4
7	?	3	61	75.5	13	?	-6	147	38.2	2	8	5	222	217.0	6	8	11	245	235.0	12	8	0	70	84.4	3	9	-12	212	-239.7
7	?	4	34	-57.7	13	?	-5	196	-220.6	2	8	6	20	-28.0	6	8	12	20	-56.0	12	8	1	193	210.6	3	9	-11	229	212.6
7	?	5	94	30.3	13	?	-4	217	242.2	2	8	7	90	59.0	6	8	-14	137	-159.1	12	8	2	20	28.9	3	9	-10	226	-289.6
7	?	6	86	-61.0	13	?	-3	358	391.6	2	8	8	49	53.7	8	8	-13	225	-186.6	12	8	3	364	-376.9	3	9	-9	34	60.7
7	?	7	61	-80.0	13	?	-2	47	75.9	2	8	9	67	27.3	8	8	-12	148	163.4	12	8	4	204	215.5	3	9	-8	20	-29.4
7	?	8	54	-62.5	13	?	-1	387	395.5	2	8	10	166	-166.2	8	8	-11	72	39.4	12	8	5	262	258.3	3	9	-7	89	-40.0
7	?	9	107	60.5	13	?	0	213	-216.2	2	8	11	125	-149.9	8	8	-10	653	627.5	12	8	6	400	-402.5	3	9	-6	461	-437.8
7	?	10	20	37.2	13	?	1	148	-130.0	2	8	12	50	-31.0	8	8	-9	361	377.8	12	8	7	53	113.0	3	9	-5	20	25.3
7	?	11	20	-18.1	13	?	2	39	-26.4	2	8	13	72	13.1	8	8	-8	1111	-1129.8	12	8	8	61	114.0	3	9	-4	133	134.6
7	?	12	159	63.2	13	?	3	135	-148.3	2	8	14	20	-9.1	8	8	-7	1049	-1060.3	14	8	-10	142	131.9	3	9	-3	392	-391.5
7	?	-14	20	-27.2	13	?	4	20	-34.9	4	8	-15	35	36.3	8	8	-6	458	502.8	14	8	-9	99	147.2	3	9	-2	953	955.3
9	?	-13	208	-217.5	13	?	5	235	-242.8	4	8	-14	127	-78.3	8	8	-5	161	169.4	14	8	-8	116	23.1	3	9	-1	589	582.2
9	?	-12	32	64.4	13	?	6	118	76.5	4	8	-13	360	-384.4	8	8	-4	456	463.5	14	8	-7	160	170.7	3	9	0	493	482.5
9	?	-11	178	-207.9	13	?	7	50	9.6	4	8	-12	182	176.4	8	8	-3	312	277.1	14	8	-6	20	41.8	3	9	1	441	-439.9
9	?	-10	191	206.8	15	?	-9	144	116.7	4	8	-11	423	424.8	8	8	-2	383	-364.6	14	8	-5	520	-533.2	3	9	2	622	-615.9
9	?	-9	1580	1593.5	15	?	-8	139	138.0	4	8	-10	122	138.0	8	8	-1	264	248.1	14	8	-4	140	-39.0	3	9	3	171	155.7
9	?	-8	931	-948.5	15	?	-7	58	-36.2	4	8	-9	225	-197.0	8	8	0	393	-374.1	14	8	-3	129	44.9	3	9	4	603	-575.8
9	?	-7	707	-690.3	15	?	-6	66	-111.5	4	8	-8	62	37.4	8	8	1	349	-360.4	14	8	-2	20	-40.9	3	9	5	51	-8.5
9	?	-6	189	141.6	15	?	-5	177	-199.7	4	8	-7	20	-28.1	8	8	2	182	156.7	14	8	-1	81	-90.0	3	9	6	97	81.2
9	?	-5	20	-59.2	15	?	-4	127	113.9	4	8	-6	57	-78.2	8	8	3	20	0.7	14	8	0	400	-371.8	3	9	7	89	97.3
9	?	-4	187	196.6	15	?	-3	52	29.3	4	8	-5	351	377.1	8	8	4	1222	1250.8	14	8	1	298	293.0	3	9	8	63	-95.8
9	?	-3	260	-257.1	15	?	-2	133	-105.1	4	8	-4	771	728.7	8	8	5	589	597.8	14	8	2	276	295.0	3	9	9	75	69.9
9	?	-2	565	566.6	15	?	-1	188	191.9	4	8	-3	20	-23.2	8	8	6	1058	-1065.1	14	8	3	74	47.9	3	9	10	117	117.8
9	?	-1	453	-437.7	15	?	0	130	-94.7	4	8	-2	1504	-1478.6	8	8	7	727	-709.2	14	8	4	221	160.5	3	9	11	251	-277.8
9	?	0	74	52.5	15	?	1	190	-170.7	4	8	-1	300	313.4	8	8	8	147	124.4	14	8	5	20	38.0	3	9	12	235	271.7
9	?	1	82	-45.9	15	?	2	89	-79.0	4	8	0	316	-302.8	8	8	9	65	-63.6	16	8	-6	108	-138.6	3	9	13	122	196.7
9	?	2	37	-89.8	15	?	3	63	48.8	4	8	1	1390	-1350.3	8	8	10	246	242.8	16	8	-5	91	-103.7	5	9	-14	70	67.1
9	?	3	67	-96.0	15	?	4	60	110.8	4	8	2	401	406.3	8	8	11	121	124.4	16	8	-4	109	133.3	5	9	-13	195	-197.4
9	?	4	87	60.3	17	?	-3	20	53.9	4	8	3	670	646.2	10	8	-13	174	-177.6	16	8	-3	20	-29.3	5	9	-12	61	-51.5
9	?	5	1453	1477.0	0	8	0	453	-462.3	4	8	4	274	311.5	10	8	-12	114	143.1	16	8	-2	67	30.5	5	9	-11	60	18.2
9	?	6	868	-888.1	0	8	1	546	538.2	4	8	5	119	-90.7	10	8	-11	857	-853.5	16	8	-1	113	112.2	5	9	-10	230	216.3
9	?	7	641	-685.7	0	8	2	20	32.3	4	8	6	20	17.8	10	8	-10	683	-669.1	16	8	0	127	-155.4	5	9	-9	41	27.1
9	?	8	248	254.4	0	8	3	784	677.5	4	8	7	74	-89.5	10	8	-9	86	131.7	16	8	1	20	-50.5	5	9	-8	762	-743.3
9	?	9	211	-214.0	0	8	4	653	645.1	4	8	8	101	-108.3	10	8	-8	237	-188.8	1	9	-14	64	-55.8	5	9	-7	20	-27.0
9	?	10	190	185.7	0	8	5	868	-836.4	4	8	9	280	263.2	10	8	-7	913	924.7	1	9	-13	173	-132.1	5	9	-6	573	578.7
9	?	11	45	-41.9	0	8	6	257	-234.9	4	8	10	372	378.4	10	8	-6	643	642.8	1	9	-12	93	173.1	5	9	-5	77	-63.8
11	?	-13	163	-179.1	0	8	7	73	-64.2	4	8	11	66	12.8	10	8	-5	185	-197.5	1	9	-11	163	199.1	5	9	-4	117	-151.7
11	?	-12	54	-120.5	0	8	8	146	-133.0	4	8	12	378	-377.3	10	8	-4	581	588.6	1	9	-10	91	49.5	5	9	-3	299	-293.3

5	9	-2	227	228.4	9	9	10	100	-79.3	2	10	-13	81	-107.9	6	10	-3	184	-181.0	12	10	-7	75	-17.6	3	11	-2	76	61.0
5	9	-1	608	584.7	11	9	-12	324	315.0	2	10	-12	90	-67.5	6	10	-2	173	-192.6	12	10	-6	101	-140.2	3	11	-1	268	267.1
5	9	0	231	240.7	11	9	-11	451	-442.8	2	10	-11	334	361.7	6	10	-1	20	24.4	12	10	-5	66	-86.6	3	11	0	471	-473.6
5	9	1	384	-365.3	11	9	-10	77	31.3	2	10	-10	20	-29.0	6	10	0	188	-194.1	12	10	-4	346	-371.6	3	11	1	20	-30.7
5	9	2	186	-188.8	11	9	-9	20	59.9	2	10	-9	243	-231.3	6	10	1	208	223.9	12	10	-3	78	-116.8	3	11	2	212	-202.8
5	9	3	90	-74.9	11	9	-8	99	-60.1	2	10	-8	54	-62.4	6	10	2	608	610.1	12	10	-2	195	211.8	3	11	3	759	-747.3
5	9	4	387	398.0	11	9	-7	487	474.7	2	10	-7	90	59.2	6	10	3	204	-211.0	12	10	-1	353	386.5	3	11	4	59	27.2
5	9	5	51	23.5	11	9	-6	377	-401.3	2	10	-6	152	107.3	6	10	4	352	-384.8	12	10	0	221	266.6	3	11	5	525	512.8
5	9	6	874	-862.3	11	9	-5	20	-29.2	2	10	-5	179	139.4	6	10	5	52	-41.3	12	10	1	20	-20.7	3	11	6	170	146.5
5	9	7	64	23.3	11	9	-4	131	115.1	2	10	-4	678	-641.2	6	10	6	230	-223.6	12	10	2	136	78.2	3	11	7	146	-119.6
5	9	8	335	319.5	11	9	-3	243	265.0	2	10	-3	119	-136.8	6	10	7	94	-109.6	12	10	3	30	-40.6	3	11	8	251	-252.9
5	9	9	49	56.3	11	9	-2	42	25.4	2	10	-2	497	466.2	6	10	[illegible]	281	-265.3	12	10	4	56	39.5	3	11	9	127	99.8
5	9	10	72	58.6	11	9	-1	306	-346.7	2	10	-1	20	-19.2	6	10	9	180	167.1	12	10	5	20	-90.5	3	11	10	401	372.5
5	9	11	194	-180.0	11	9	0	38	-31.3	2	10	0	20	67.7	6	10	10	319	321.5	12	10	6	99	-98.7	3	11	11	45	33.5
5	9	12	116	56.6	11	9	1	20	-58.6	2	10	1	338	-298.7	6	10	11	39	-72.4	14	10	-8	20	32.1	3	11	12	43	92.0
7	9	-14	149	-32.4	11	9	2	410	421.5	2	10	2	296	-273.0	8	10	-13	49	-44.2	14	10	-7	193	-2.9	5	11	-13	435	-434.0
7	9	-13	38	27.9	11	9	3	402	-378.1	2	10	3	714	682.6	8	10	-12	20	-41.7	14	10	-6	52	-51.8	5	11	-12	267	-264.7
7	9	-12	338	-338.1	11	9	4	104	-61.6	2	10	4	137	116.5	8	10	-11	639	-615.0	14	10	-5	145	155.6	5	11	-11	114	155.8
7	9	-11	83	100.5	11	9	5	143	128.3	2	10	5	174	-143.5	8	10	-10	377	363.1	14	10	-4	20	-58.1	5	11	-10	610	600.9
7	9	-10	575	-576.1	11	9	6	194	-194.4	2	10	6	61	-55.7	8	10	-9	657	669.6	14	10	-3	143	93.8	5	11	-9	841	866.7
7	9	-9	212	-206.8	11	9	7	419	444.0	2	10	7	68	-44.8	8	10	-8	355	351.6	14	10	-2	106	-86.9	5	11	-8	419	422.5
7	9	-8	1928	1984.6	11	9	8	214	-214.3	2	10	8	154	182.0	8	10	-7	973	1006.0	14	10	-1	20	47.1	5	11	-7	204	-215.6
7	9	-7	228	-251.2	13	9	-10	339	325.9	2	10	9	189	166.0	8	10	-6	156	-171.8	14	10	0	20	-69.0	5	11	-6	891	-921.6
7	9	-6	422	-398.5	13	9	-9	20	19.5	2	10	10	221	-243.7	8	10	-5	411	-485.9	14	10	1	77	-77.2	5	11	-5	731	-755.5
7	9	-5	125	-133.4	13	9	-8	368	-350.4	2	10	11	126	-156.0	8	10	-4	342	331.2	14	10	2	162	108.3	5	11	-4	589	-578.5
7	9	-4	137	-163.6	13	9	-7	200	155.1	2	10	12	106	166.9	8	10	-3	408	-405.3	14	10	3	104	-130.8	5	11	-3	728	713.0
7	9	-3	45	28.7	13	9	-6	292	-282.6	2	10	13	65	-63.0	8	10	-2	422	-430.5	1	11	-13	110	-61.4	5	11	-2	108	155.1
7	9	-2	383	-388.8	13	9	-5	223	-242.4	4	10	-14	205	179.7	8	10	-1	222	-225.6	1	11	-12	49	-92.4	5	11	-1	395	-375.0
7	9	-1	551	543.1	13	9	-4	470	468.5	4	10	-13	266	278.6	8	10	0	581	-598.0	1	11	-11	320	-322.7	5	11	0	581	552.4
7	9	0	399	-373.3	13	9	-3	82	61.6	4	10	-12	20	89.8	8	10	1	107	106.8	1	11	-10	138	-117.2	5	11	1	737	-742.6
7	9	1	95	109.6	13	9	-2	45	70.9	4	10	-11	328	-305.2	8	10	2	83	34.5	1	11	-9	146	172.5	5	11	2	357	-370.5
7	9	2	233	-232.9	13	9	-1	59	-73.2	4	10	-10	407	-420.9	8	10	3	521	-515.9	1	11	-8	20	-70.3	5	11	3	446	444.0
7	9	3	134	-78.9	13	9	0	503	-483.6	4	10	-9	153	-198.0	8	10	4	725	737.7	1	11	-7	20	45.1	5	11	4	730	754.1
7	9	4	629	-633.4	13	9	1	190	189.0	4	10	-8	28	-28.3	8	10	5	532	552.9	1	11	-6	159	-166.5	5	11	5	861	891.1
7	9	5	294	-312.0	13	9	2	220	229.8	4	10	-7	523	-515.2	8	10	6	345	333.0	1	11	-5	390	418.2	5	11	6	254	274.1
7	9	6	1823	1061.6	13	9	3	138	-142.8	4	10	-6	108	-95.4	8	10	7	704	707.3	1	11	-4	747	704.4	5	11	7	273	-275.1
7	9	7	144	-132.7	13	9	4	284	316.2	4	10	-5	182	189.2	8	10	8	344	-372.2	1	11	-3	20	9.6	5	11	8	752	-736.1
7	9	8	295	-308.2	13	9	5	138	56.2	4	10	-4	711	704.0	8	10	9	326	-322.5	1	11	-2	112	-116.2	5	11	9	491	-480.3
7	9	9	52	25.8	13	9	6	277	-264.7	4	10	-3	746	731.5	8	10	10	53	85.8	1	11	-1	174	-127.4	5	11	10	251	-260.0
7	9	10	281	-274.3	15	9	-7	130	125.6	4	10	-2	125	-157.4	10	10	-12	315	269.2	1	11	0	96	-77.0	5	11	11	358	337.5
7	9	11	32	46.4	15	9	-6	301	309.5	4	10	-1	20	60.5	10	10	-11	173	140.2	1	11	1	193	-182.1	7	11	-12	242	-251.8
9	9	-13	20	-26.8	15	9	-5	217	-231.4	4	10	0	50	58.7	10	10	-10	503	-629.3	1	11	2	266	-288.6	7	11	-11	132	-106.4
9	9	-12	133	50.8	15	9	-4	127	-169.8	4	10	1	568	523.3	10	10	-9	312	328.2	1	11	3	626	-606.3	7	11	-10	83	-38.5
9	9	-11	136	-60.5	15	9	-3	58	-79.6	4	10	2	227	-227.7	10	10	-8	530	517.2	1	11	4	66	-108.3	7	11	-9	711	716.2
9	9	-10	90	-107.5	15	9	-2	52	-50.6	4	10	3	667	-683.1	10	10	-7	617	-582.3	1	11	5	510	500.5	7	11	-8	404	413.2
9	9	-9	137	20.1	15	9	-1	20	-36.2	4	10	4	433	-442.9	10	10	-6	233	-229.1	1	11	6	20	62.4	7	11	-7	619	-624.3
9	9	-8	20	-53.7	15	9	0	194	197.4	4	10	5	357	-369.6	10	10	-5	142	124.0	1	11	7	129	167.9	7	11	-6	403	-380.7
9	9	-7	53	88.1	15	9	1	279	265.8	4	10	6	166	194.9	10	10	-4	390	391.4	1	11	8	118	-25.8	7	11	-5	177	-197.4
9	9	-6	20	-4.0	15	9	2	229	-219.1	4	10	7	38	-57.8	10	10	-3	270	-290.0	1	11	9	184	212.4	7	11	-4	42	23.8
9	9	-5	80	37.7	0	10	0	497	-473.7	4	10	8	49	-59.7	10	10	-2	33	-20.9	1	11	10	265	273.9	7	11	-3	495	486.8
9	9	-4	34	-10.4	0	10	1	528	-937.0	4	10	9	259	268.4	10	10	-1	173	98.6	1	11	11	101	-139.9	7	11	-2	77	-38.4
9	9	-3	20	-40.9	0	10	2	333	337.3	4	10	10	470	441.3	10	10	0	418	-387.0	1	11	12	20	-102.2	7	11	-1	34	-66.7
9	9	-2	20	16.0	0	10	3	45	61.6	4	10	11	219	236.6	10	10	1	215	222.8	1	11	13	49	-115.1	7	11	0	396	395.7
9	9	-1	20	-60.3	0	10	4	311	296.3	4	10	12	94	-63.1	10	10	2	292	305.1	3	11	-13	80	-135.7	7	11	1	226	-219.9
9	9	0	50	20.1	0	10	5	849	843.3	6	10	-13	20	-5.9	10	10	3	58	22.7	3	11	-12	68	-86.9	7	11	2	399	-386.4
9	9	1	39	-47.8	0	10	6	294	-285.4	6	10	-12	280	288.8	10	10	4	697	-686.8	3	11	-11	263	-292.8	7	11	3	192	-210.7
9	9	2	20	23.7	0	10	7	59	-54.6	6	10	-11	202	-214.3	10	10	5	146	170.4	3	11	-10	138	87.2	7	11	4	72	-73.9
9	9	3	20	-19.3	0	10	8	127	-138.0	6	10	-10	301	-251.5	10	10	6	524	563.8	3	11	-9	300	298.1	7	11	5	687	679.0
9	9	4	42	43.9	0	10	9	416	-452.7	6	10	-9	99	-62.1	10	10	7	421	-441.6	3	11	-8	63	87.4	7	11	6	532	581.4
9	9	5	35	62.6	0	10	10	137	154.0	6	10	-8	217	-189.9	10	10	8	136	-127.9	3	11	-7	173	-210.4	7	11	7	383	-381.1
9	9	6	129	119.8	0	10	11	69	-51.8	6	10	-7	50	46.6	10	10	9	205	134.9	3	11	-6	417	-413.2	7	11	8	375	-404.9
9	9	7	76	31.7	0	10	12	104	136.2	6	10	-6	172	-149.6	12	10	-10	34	53.6	3	11	-5	296	302.2	7	11	9	121	-182.9
9	9	8	163	-139.9	0	10	13	371	381.7	6	10	-5	356	352.6	12	10	-9	80	-92.0	3	11	-4	737	718.5	7	11	10	115	-26.0
9	9	9	20	-2.1	2	10	-14	146	97.1	6	10	-4	588	592.8	12	10	-8	110	-119.6	3	11	-3	44	4.8	5	11	-11	380	392.6

9	11	-10	362	-405.3	2	12	-12	246	-216.8	6	12	3	511	498.9	1	13	-6	302	346.0	7	13	-7	20	53.9	2	14	-1	794	-772.7
9	11	-9	42	-35.5	2	12	-11	110	-126.5	6	12	4	127	-103.5	1	13	-5	151	154.2	7	13	-6	82	125.8	2	14	0	593	-594.3
9	11	-8	145	-132.5	2	12	-10	302	314.6	6	12	5	268	-277.5	1	13	-4	492	517.6	7	13	-5	147	133.9	2	14	1	622	616.0
9	11	-7	115	-116.8	2	12	-9	106	11.1	6	12	6	160	-150.2	1	13	-3	90	-85.0	7	13	-4	93	142.6	2	14	2	128	94.6
9	11	-6	507	515.2	2	12	-8	195	-181.8	6	12	7	20	51.3	1	13	-2	376	-393.7	7	13	-3	444	461.3	2	14	3	420	408.5
9	11	-5	318	-312.8	2	12	-7	186	216.8	6	12	8	104	125.3	1	13	-1	283	-275.9	7	13	-2	195	-141.6	2	14	4	48	-17.6
9	11	-4	108	-75.2	2	12	-6	319	-322.7	6	12	9	300	-276.4	1	13	0	443	-446.0	7	13	-1	126	35.6	2	14	5	505	-495.7
9	11	-3	48	-35.7	2	12	-5	53	53.8	6	12	10	419	-366.9	1	13	1	135	-109.5	7	13	0	235	-260.2	2	14	6	177	177.9
9	11	-2	370	396.2	2	12	-4	622	654.2	8	12	-11	62	47.6	1	13	2	290	-301.5	7	13	1	466	-481.4	2	14	7	87	44.6
9	11	-1	230	263.8	2	12	-3	232	231.5	8	12	-10	329	340.8	1	13	3	515	523.5	7	13	2	48	-8.2	2	14	8	269	-290.8
9	11	0	106	-134.2	2	12	-2	95	127.0	8	12	-9	507	-524.9	1	13	4	395	372.2	7	13	3	193	-158.4	2	14	9	131	137.2
9	11	1	129	-151.7	2	12	-1	246	-239.8	8	12	-8	101	-62.3	1	13	5	201	198.2	7	13	4	20	23.3	2	14	10	273	273.4
9	11	2	113	-157.5	2	12	0	489	-497.6	8	12	-7	370	351.5	1	13	6	119	48.0	7	13	5	44	-47.1	4	14	-10	20	-51.8
9	11	3	492	461.8	2	12	1	494	-412.8	8	12	-6	359	-343.3	1	13	7	436	-428.8	7	13	6	52	107.6	4	14	-9	94	-96.9
9	11	4	358	-358.6	2	12	2	250	-188.9	8	12	-5	66	-124.7	1	13	8	238	217.7	7	13	7	121	67.5	4	14	-8	63	103.8
9	11	5	20	-41.9	2	12	3	103	-48.3	8	12	-4	154	131.4	1	13	9	99	87.6	7	13	8	20	35.2	4	14	-7	160	174.7
9	11	6	67	-118.4	2	12	4	585	628.2	8	12	-3	305	265.0	1	13	10	274	272.7	9	13	-9	416	426.9	4	14	-6	179	-166.6
9	11	7	222	-253.2	2	12	5	36	37.1	8	12	-2	247	-244.4	1	13	11	20	55.7	9	13	-8	302	-294.6	4	14	-5	257	-252.8
9	11	8	446	462.7	2	12	6	151	-174.5	8	12	-1	20	48.2	3	13	-11	384	377.3	9	13	-7	177	-174.9	4	14	-4	303	-298.6
9	11	9	147	-139.8	2	12	7	219	253.2	8	12	0	189	192.0	3	13	-10	186	223.0	9	13	-6	117	120.6	4	14	-3	92	-124.7
11	11	-10	120	72.3	2	12	8	262	-262.4	8	12	1	197	-238.4	3	13	-9	454	-492.7	9	13	-5	474	-452.4	4	14	-2	127	23.2
11	11	-9	40	-16.0	2	12	9	112	18.9	8	12	2	149	-171.7	3	13	-8	212	-184.5	9	13	-4	59	87.5	4	14	-1	511	485.9
11	11	-8	62	-14.0	2	12	10	379	379.2	8	12	3	64	119.3	3	13	-7	76	-72.2	9	13	-3	424	407.6	4	14	0	380	362.8
11	11	-7	87	8.5	2	12	11	20	-3.6	8	12	4	350	336.0	3	13	-6	909	-897.9	9	13	-2	48	7.3	4	14	1	63	-24.2
11	11	-6	20	-44.4	2	12	12	105	-52.5	8	12	5	439	-442.3	3	13	-5	489	-489.7	9	13	-1	20	61.9	4	14	2	113	-125.5
11	11	-5	39	4.1	4	12	-12	152	-187.4	8	12	6	151	132.1	3	13	-4	206	188.0	9	13	0	254	-283.3	4	14	3	268	-259.0
11	11	-4	34	-18.0	4	12	-11	163	-189.4	8	12	7	372	380.6	3	13	-3	454	478.0	9	13	1	370	-353.9	4	14	4	193	-179.5
11	11	-3	55	39.6	4	12	-10	493	458.5	8	12	8	241	-238.0	3	13	-2	595	604.2	9	13	2	349	337.9	4	14	5	48	-101.8
11	11	-2	49	-16.4	4	12	-9	187	202.6	10	12	-10	66	-85.8	3	13	-1	50	-79.6	9	13	3	20	18.5	4	14	6	174	163.9
11	11	-1	20	32.4	4	12	-8	121	-99.5	10	12	-9	137	-117.5	3	13	0	314	-314.6	9	13	4	58	-12.6	4	14	7	50	54.0
11	11	0	20	7.9	4	12	-7	133	-104.9	10	12	-8	20	-66.8	3	13	1	367	372.5	9	13	5	448	439.5	4	14	8	63	-91.6
11	11	1	31	-52.9	4	12	-6	451	-449.0	10	12	-7	77	-30.8	3	13	2	564	585.2	9	13	6	243	-220.0	4	14	9	35	-34.7
11	11	2	20	-28.6	4	12	-5	286	299.2	10	12	-6	41	-39.9	3	13	3	501	512.8	11	13	-7	313	297.9	6	14	-10	110	-40.0
11	11	3	40	5.4	4	12	-4	613	595.5	10	12	-5	20	-43.2	3	13	4	88	97.3	11	13	-6	160	-184.2	6	14	-9	334	-348.6
11	11	4	20	12.7	4	12	-3	20	7.4	10	12	-4	20	-6.3	3	13	5	757	-760.8	11	13	-5	20	49.6	6	14	-8	284	267.2
11	11	5	107	-53.7	4	12	-2	166	-101.8	10	12	-3	264	200.3	3	13	6	284	-273.2	11	13	-4	269	258.1	6	14	-7	75	21.9
11	11	6	20	69.1	4	12	-1	117	-40.3	10	12	-2	356	300.0	3	13	7	63	-56.6	11	13	-3	299	-305.5	6	14	-6	268	-239.1
11	11	7	51	-13.9	4	12	0	53	10.8	10	12	-1	159	211.6	3	13	8	604	-606.3	11	13	-2	301	-322.6	6	14	-5	79	149.1
13	11	-8	221	239.9	4	12	1	110	-97.6	10	12	0	109	-130.4	3	13	9	175	-182.0	11	13	-1	44	84.9	6	14	-4	121	-66.5
13	11	-7	169	-203.2	4	12	2	483	-460.0	10	12	1	171	-171.7	3	13	10	176	168.3	11	13	0	416	402.7	6	14	-3	200	212.5
13	11	-6	23	17.9	4	12	3	293	-275.9	10	12	2	30	-111.3	3	13	-11	357	348.4	11	13	1	86	-133.2	6	14	-2	362	341.7
13	11	-5	153	205.6	4	12	4	518	519.7	10	12	3	92	-73.8	3	13	-10	179	223.1	11	13	2	20	-38.3	6	14	-1	484	-497.6
13	11	-4	351	-363.2	4	12	5	250	264.0	10	12	4	65	-36.7	3	13	-9	297	-280.0	11	13	3	211	226.3	6	14	0	191	-215.3
13	11	-3	74	-131.8	4	12	6	151	-143.6	10	12	5	167	-168.5	3	13	-8	81	-65.8	11	13	4	294	-217.9	6	14	1	363	337.8
13	11	-2	280	286.2	4	12	7	168	-107.3	10	12	6	20	-47.7	3	13	-7	127	-160.7	0	14	0	838	-809.0	6	14	2	20	7.3
13	11	-1	291	300.4	4	12	8	439	-436.5	10	12	7	133	-75.8	3	13	-6	428	-459.5	0	14	1	969	973.9	6	14	3	169	139.1
13	11	0	255	-266.5	4	12	9	179	206.5	12	12	-8	305	-302.3	3	13	-5	74	-22.5	0	14	2	391	377.4	6	14	4	75	38.7
13	11	1	54	-89.5	4	12	10	398	397.2	12	12	-7	101	153.7	3	13	-4	370	387.0	0	14	3	20	-67.7	6	14	5	303	-285.8
13	11	2	224	228.4	4	12	11	51	47.4	12	12	-6	113	103.3	3	13	-3	508	514.2	0	14	4	277	241.8	6	14	6	295	296.0
13	11	3	295	-254.1	6	12	-12	445	400.7	12	12	-5	230	-227.8	3	13	-2	194	220.8	0	14	5	440	-445.1	6	14	7	84	43.2
13	11	4	20	-8.7	6	12	-11	382	340.4	12	12	-4	100	146.2	3	13	-1	246	-261.7	0	14	6	207	-224.3	6	14	8	256	-244.7
0	12	0	225	-285.2	6	12	-10	122	-92.4	12	12	-3	83	-77.2	3	13	0	521	-521.0	0	14	7	20	27.7	8	14	-9	98	-87.7
0	12	1	42	-9.7	6	12	-9	20	-54.5	12	12	-2	20	-8.8	3	13	1	289	-270.5	0	14	8	107	-112.7	8	14	-8	124	80.6
0	12	2	446	-426.0	6	12	-8	141	172.8	12	12	-1	118	-92.7	3	13	2	187	153.5	0	14	9	275	255.6	8	14	-7	76	65.6
0	12	3	101	-65.4	6	12	-7	273	272.9	12	12	0	173	140.6	3	13	3	446	458.9	0	14	10	64	113.9	8	14	-6	20	40.8
0	12	4	1023	1024.0	6	12	-6	122	171.6	12	12	1	212	-194.5	3	13	4	396	398.7	2	14	-10	43	35.3	8	14	-5	406	418.2
0	12	5	20	58.1	6	12	-5	498	-516.4	12	12	2	127	62.6	3	13	5	126	-162.7	2	14	-9	346	-337.3	8	14	-4	36	95.1
0	12	6	265	-266.0	6	12	-4	625	-620.2	12	12	3	140	169.0	3	13	6	83	-92.0	2	14	-8	20	59.3	8	14	-3	298	-296.6
0	12	7	33	-19.0	6	12	-3	484	-503.2	12	12	4	320	-301.9	3	13	7	98	-22.5	2	14	-7	139	113.5	8	14	-2	127	40.3
0	12	8	403	-421.0	6	12	-2	299	320.2	1	13	-11	375	356.1	3	13	8	449	-459.2	2	14	-6	427	-422.9	8	14	-1	33	-28.2
0	12	9	20	-32.8	6	12	-1	20	22.5	1	13	-10	130	120.0	3	13	9	184	-148.6	2	14	-5	164	166.3	8	14	0	160	169.8
0	12	10	561	564.0	6	12	0	366	-384.6	1	13	-9	177	186.9	7	13	-10	194	46.5	2	14	-4	444	462.6	8	14	1	213	-208.3
0	12	11	50	40.5	6	12	1	455	463.7	1	13	-8	226	-140.2	7	13	-9	80	-119.2	2	14	-3	20	-27.1	8	14	2	404	-412.1
0	12	12	201	-213.3	6	12	2	595	590.3	1	13	-7	359	-342.4	7	13	-8	20	68.7	2	14	-2	308	308.8	8	14	3	91	82.3

8	14	4	20	33.1	5	15	3	466	4[illegible]0.4	4	16	4	84	87.1
8	14	5	83	-7.3	5	15	4	479	468.2	4	16	5	31	-33.3
8	14	6	88	127.2	5	15	5	117	42.2	4	16	6	218	-200.9
10	14	-7	87	-143.4	5	15	6	205	-141.6	6	16	-6	141	43.3
10	14	-6	146	111.8	5	15	7	33	-63.4	6	16	-5	220	-209.1
10	14	-5	20	-38.9	7	15	-8	83	-85.0	6	16	-4	133	-115.2
10	14	-4	118	-77.7	7	15	-7	177	-180.8	6	16	-3	133	117.7
10	14	-3	62	69.6	7	15	-6	75	-10.8	6	16	-2	36	-44.7
10	14	-2	59	-96.5	7	15	-5	20	55.8	6	16	-1	99	-82.7
10	14	-1	124	105.0	7	15	-4	185	194.9	6	16	0	33	38.7
10	14	0	112	-108.3	7	15	-3	20	-14.3	6	16	1	73	55.4
10	14	1	138	134.4	7	15	-2	204	-139.6	6	16	2	187	-192.8
10	14	2	20	-54.8	7	15	-1	94	170.5	6	16	3	162	-75.7
10	14	3	75	-11.2	7	15	0	147	-180.8	6	16	4	215	214.7
10	14	4	20	48.0	7	15	1	20	-38.6	8	16	-4	134	-179.3
1	15	-9	41	-18.9	7	15	2	197	173.2	8	16	-3	68	73.3
1	15	-8	376	-356.2	7	15	3	82	78.7	8	16	-2	60	24.2
1	15	-7	46	-81.1	7	15	4	109	87.5	8	16	-1	20	-57.9
1	15	-6	192	213.1	7	15	5	145	-110.3	8	16	0	118	124.7
1	15	-5	65	-73.3	9	15	-6	218	213.7	8	16	1	80	-103.9
1	15	-4	20	-56.4	9	15	-5	239	-210.5	8	16	2	93	-108.6
1	15	-3	356	350.8	9	15	-4	204	-220.7	1	17	-6	20	69.3
1	15	-2	846	809.4	9	15	-3	77	65.4	1	17	-5	157	-152.8
1	15	-1	90	17.3	9	15	-2	32	28.7	1	17	-4	119	122.8
1	15	0	144	130.8	9	15	-1	54	68.2	1	17	-3	180	-117.0
1	15	1	114	118.8	9	15	0	55	124.9	1	17	-2	109	114.6
1	15	2	688	-676.1	9	15	1	200	220.7	1	17	-1	670	654.5
1	15	3	384	-379.2	9	15	2	234	-229.0	1	17	0	906	-871.9
1	15	4	120	-75.8	9	15	3	185	-165.3	1	17	1	284	-232.5
1	15	5	40	14.7	0	16	0	90	92.4	1	17	2	373	343.9
1	15	6	343	-311.8	0	16	1	219	223.8	1	17	3	142	-154.5
1	15	7	46	-4.1	0	16	2	101	-110.9	1	17	4	184	179.2
1	15	8	252	247.1	0	16	3	101	-117.8	1	17	5	20	-67.7
1	15	9	98	1.7	0	16	4	20	12.4	3	17	-5	84	-111.1
3	15	-9	108	101.6	0	16	5	184	-140.7	3	17	-4	109	1.8
3	15	-8	231	-225.4	0	16	6	67	52.8	3	17	-3	493	-488.6
3	15	-7	86	54.0	0	16	7	91	19.4	3	17	-2	368	-321.8
3	15	-6	153	88.6	2	16	-8	101	132.1	3	17	-1	115	71.7
3	15	-5	20	23.1	2	16	-7	89	-83.6	3	17	0	91	85.9
3	15	-4	197	197.4	2	16	-6	90	108.2	3	17	1	404	412.7
3	15	-3	139	183.0	2	16	-5	91	132.4	3	17	2	435	403.9
3	15	-2	57	120.0	2	16	-4	451	-441.5	3	17	3	113	-106.1
3	15	-1	694	-682.9	2	16	-3	147	-138.2	3	17	4	162	146.8
3	15	0	88	1.6	2	16	-2	272	222.0	5	17	-4	179	-183.9
3	15	1	463	458.6	2	16	-1	226	225.8	5	17	-3	113	88.0
3	15	2	20	35.7	2	16	0	49	-94.5	5	17	-2	184	192.9
3	15	3	63	-15.4	2	16	1	249	-209.7	5	17	-1	102	-17.4
3	15	4	196	-176.2	2	16	2	20	-77.6	5	17	0	52	38.2
3	15	5	53	75.9	2	16	3	358	378.4	5	17	1	252	-253.1
3	15	6	236	-253.9	2	16	4	137	146.6	5	17	2	72	79.5
3	15	7	60	-32.4	2	16	5	244	-261.5	5	17	3	118	88.6
3	15	8	90	75.5	2	16	6	114	109.8	0	18	0	871	831.2
5	15	-9	73	-54.0	2	16	7	115	-148.3	0	18	1	20	34.5
5	15	-8	115	-139.4	4	16	-7	78	124.3	0	18	2	48	-150.1
5	15	-7	20	33.4	4	16	-6	56	104.0	2	18	-2	352	316.7
5	15	-6	433	432.2	4	16	-5	20	15.0	2	18	-1	20	31.2
5	15	-5	440	435.9	4	16	-4	262	-237.3	2	18	0	598	-558.8
5	15	-4	214	-172.7	4	16	-3	78	122.0	2	18	1	20	-21.3
5	15	-3	325	-363.2	4	16	-2	300	292.5					
5	15	-2	253	-220.8	4	16	-1	197	-211.3					
5	15	-1	400	-398.0	4	16	0	256	240.1					
5	15	0	206	-198.4	4	16	1	49	-111.8					
5	15	1	212	-203.0	4	16	2	261	-279.0					
5	15	2	162	-124.4	4	16	3	201	172.8					

Literaturverzeichnis

1. K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger, Liebigs Ann.Chem.,504, 94 (1933)
2. v. Prelog, Helv.Chim.Acta, 30, 1741 (1947)
3. W. Baker, J. Mc Omie und W. D. Ollis, J.Chem. Soc., 200 (1951)
4. G. Wilke, Angew. Chem., 75, 1o (1963)
5. G. Wilke, Angew. Chem., 78, 157 (1966)
6. G. Wittig, G. Koenig und K. Clauß, Liebigs Ann.Chem., 593, 127 (1955)
7. H. Irngartinger, Chem.Ber., 106, 2786 (1973)
8. H. Irngartinger, Chem.Ber., 106, 2796 (1973)
9. G. Skipka, Dissertation, Univ.Heidelberg, (1971)
10. H.-J. Bestmann und D. Ruppert, Angew.Chem.,80, 8668 (1968)
11. J.-D. Dunitz und H.M.M.Shearer, Helv.Chim.Acta, 43, 18 (1960)
12. G. Wittig und G. Skipka, Liebigs Ann.Chem., 758, 59 (1973)
13. H. Burzlaff, R. Böhme, M. Gomm, Vortragsreferat auf der JUCR-Tagung, Amsterdam 1975
14. D. Ruppert, Dissertation, Univ.Erlangen-Nürnberg, (1968)
15. F.H.Westheimer, Steric Effects in Organic Chemistry, Kap. 12 (M.S.Newman, Ed., John Wiley, New York, 1956)
16. S. Lifson und A. Warshel, J. Chem.Phys., 49, 5116 (1968)
17. J.H.Schachtschneider und R.G.Snyder, Spectrochim.Acta,19,117 (1963)
18. R.G.Snyder und J.H.Schachtschneider, Spectrochim.Acta,21,169(1965)
19. E.M.Engler, J.D.Andose und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc., 95, 8005 (1973)
20. Erlangen- TR440-Version des STRAIN-Programms, August 1974
21. R.J.Abraham und M.A.Cooper, J.Chem.Soc.(B), 202 (1967)
22. J.L.Fry, E.M.Engler und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc.,94, 4628 (1972)
23. A. Warshel und S. Lifson, J.Chem.Phys., 53, 582 (1970
24. D. Hall und D.E.Williams, Acta Cryst.,A31, 56, (1975)

25. N.L.Allinger, M.T.Tribble, M.A.Miller und D.H.Wertz, J.Am.Chem. Soc., 93, 1637 (1971)
26. Ein Obersichtsartikel, der die Literatur bis 1968 berücksichtigt J.E.Williams, P.J.Stang und P.v.R.Schleyer, Ann.Rev. of Phys.Chem., 19, 591 (1968)
27. N.L.Allinger, J.A.Hirsch, M.A.Miller, J.Tyminski und F.A.Van Catledge, J.Am.Chem.Soc., 90, 1199 (1968)
28. P.v.R.Schleyer, J.E.Williams und K.R.Blanchard, J.Am.Chem.Soc., 92, 2377 (1970)
29. M. Karplus und A.Warshel, J.Am.Chem.Soc., 94, 5612 (1972)
30. N.L.Allinger und J.T.Sprague, J.Am.Chem.Soc,, 95, 3893 (1973)
31. N.L.Allinger, J.T.Sprague und T.Liljefors, J.Am.Chem.Soc., 96, 5100 (1974)
32. E.Hückel, Z.Physik 70, 204 (1931)
33. R.D.Brown und N.L.Heffernen, Australian J.Chem., 12, 319 (1959)
34. E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. (1970)
35. H.Hargreaves und S.H.Rizvi, Acta Cryst., 15, 365 (1962)
36. J.Trotter, Acta Cryst., 14, 1135 (1961)
37. G.B.Robertson, Nature (London), 191, 593 (1961)
38. H.Suzuki, Electronic spectra and geometry of org.molecules (Academic Press, New York, 1967)
39. O.Bastiansen und M.Traetteberg, Tetrahedron, 17, 147 (1962)
40. O. Gropen und H.M.Seip, Chem.Phys.Letters, 11, 445 (1971)
41. B.Tinland, Theoret.Chim.Acta, 11, 452 (1968)
42. J.Fischer-Hjalmars, Tetrahedron, 19, 1805 (1964)
43. J.Almlöf, Chem.Phys., 6, 135 (1974)
44. W.Schaper, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1974)
45. D.H. Wertz und N.L.Allinger, Tetrahedron, 30,1579 (1974)

Lebenslauf

Am 16.8.1941 wurde ich, Ute Voll, als Tochter des Oberstudienrats Dr. Wilhelm Bergander und seiner Ehefrau Helene, geb. Otto, in Ostrowo/Warthegau geboren. In Ettringen/Wertach Kreis Mindelheim besuchte ich die Volksschule bis zum Sommer 1951. Ab Herbst 1951 setzte ich die schulische Ausbildung an der Oberrealschule mit Gymnasium in Neuburg/Donau fort und wechselte dann im Herbst 1957 zur Mädchenoberrealschule der Franziskanerinnen in Ingolstadt über, wo ich im Juli 1960 das Abitur ablegte. Danach wurde ich bei der Fa. Siemens zur Ingenieur-Assistentin ausgebildet und erhielt im März 1962 das Abschlußzeugnis. Nach drei Jahren Berufstätigkeit begann ich im Sommersemester 1965 das Studium der Chemie an der TU Berlin. Nach dem Vordiplom unterbrach ich das Studium aus privaten Gründen durch vier Urlaubssemester und wechselte zur Universität Erlangen-Nürnberg über. Hier legte ich im Juli 1972 die Hauptdiplomprüfung in Chemie ab.

Offsetdruckerei HÖGL, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, Tel. 22990